

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

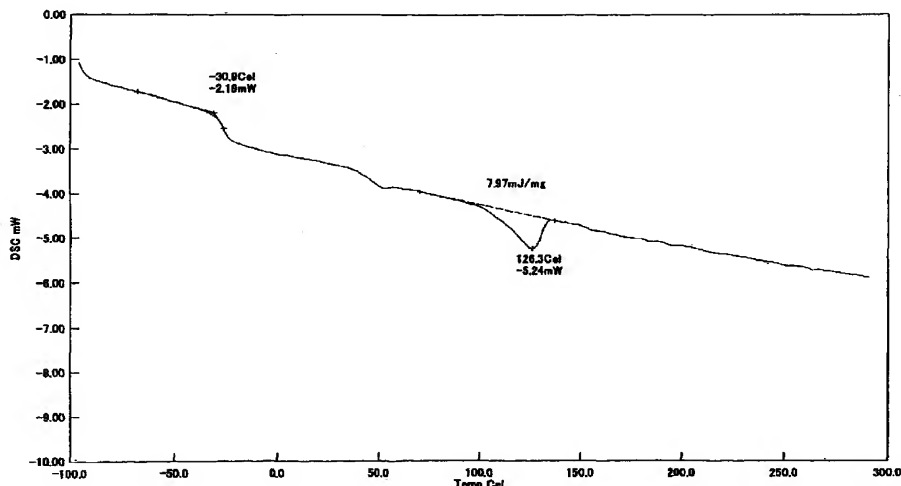
(10) 国際公開番号  
WO 2005/090505 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09J 7/02, 123/00, 123/14 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004960 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相原 伸 (AIHARA, Shin) [JP/JP]; 〒1690072 東京都新宿区大久保 2 丁目 3-4 三井化学プラテック株式会社内 Tokyo (JP). 尾▲崎▼ 勝敏 (OZAKI, Katsutoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森 亮二 (MORI, Ryoji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 猿渡 益巳 (SARUWATARI, Masumi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 横山 孝 (YOKOYAMA, Takashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).  
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 18 日 (18.03.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-079338 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: ADHESIVE MATERIAL, PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE FILM AND METHOD OF USE THEREOF

(54) 発明の名称: 粘着材、粘着フィルム及びその使用方法



(57) Abstract: An adhesive material and pressure sensitive adhesive film containing the same, characterized in that they satisfy the following requirements (a) and (b). These adhesive material and pressure sensitive adhesive film exhibit excellent stability against not only light and heat but also various chemicals. Consequently, they find suitable application in surface protection uses, transport storage uses, heat treatment uses, grinding polish uses and cutting working uses in the fields of electronic/semiconductor materials, optical/display materials, etc. wherein demands for performance and quality are strict. The above requirements are: (a) an olefinic polymer is contained, and (b) in the measurement according to differential scanning calorimetry test, the melting temperature ( $T_m$ ) is in the range of 80 to 180°C while the melting heat ( $\Delta H$ ) is at least 1 J/g.

(57) 要約: 本発明の粘着材とそれを含む粘着フィルムは、次の要件 (a) 及び (b) を満たすことを特徴とする。本発明の粘着材および粘着フィルムは光や熱、さらに各種薬品にも優れた安定性を示すので、性能や品質に対する要求が厳しい電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において表面保護用途、輸送保管用途、加熱処理用途、

[続葉有]



WO 2005/090505 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

研削研磨用途、切断加工用途、輸送保管用途に好適である。(a) オレフィン系重合体を含有すること (b) 示差走査熱量分析試験による測定において、融解温度  $T_m$  が  $80 \sim 180^\circ\text{C}$  の範囲に存在し、融解熱  $\Delta H$  が少なくとも  $1 \text{ J/g}$  であること

## 明 細 書

粘着材、粘着フィルム及びその使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、粘着材、粘着フィルム及びその使用方法に関する。

### 背景技術

[0002] 粘着材としては、Donatas Satas 編著、水町 浩 監訳「粘着技術ハンドブック、日刊工業新聞社 1997年3月31日初版発行」において、天然ゴム系粘着剤、スチレン／ブタジエンラテックス系粘着剤、熱可塑性ゴム、ABAブロックコポリマー、ブチルゴム、アクリル系粘着剤、アクリル系ディスパージョン変性、ビニルエーテルポリマー、シリコーンゴム系粘着剤、スチレンブタジエンゴム、ブタジエン－アクリルニトリルゴム、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリウレタン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、アタクチックポリプロピレンなどが開示されている。特にアクリル系粘着剤やゴム系粘着剤が、様々な用途に広く使われることが記載されている。

[0003] 粘着フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリイミド、ポリオレフィンなどの基材フィルムに、アクリル系粘着剤あるいはゴム系粘着剤を塗布した様々なタイプの粘着フィルムが開発されている。従来からある粘着剤としては、アクリル系共重合体をイソシアネート化合物やメチロール化合物などの反応性材料で架橋して凝集力を高めたアクリル系粘着剤や、天然ゴムや変性天然ゴムに粘着付与材など低分子量の材料を配合したゴム系粘着剤などが挙げられる。しかし、アクリル系粘着剤では、反応性材料や未反応アクリル酸などの影響により、再剥離した場合、被着体への糊残り、変質、変色などが発生し易い問題がある。また、ゴム系粘着剤では、粘着性付与材などの低分子量の材料により、糊残りを発生し易い問題があった。

[0004] 松岡著「日立化成テクニカルレポート,32,7-14(2002)」において、高性能、高機能が要求されるディスプレイ関連で使用する表面保護用粘着フィルムについて説明されている。その中で、液晶(LCD)に使用されるプリズムシートの表面保護用粘着フィルムとして、凹凸のあるプリズムシート表面から剥がれず、用済み後は容易に剥がれる

要求特性を満足させた粘着フィルム製品が報告されている。また、嶋根外著「日立化成テクニカルレポート,41,23-26(2003)」において、50ー100℃の範囲でせん断弾性率 $G'$  が約2ー3MPa程度で安定している粘着フィルムが報告されている。また80℃加熱下7日後で粘着力の上昇を約1.3ー1.4倍に抑制し、光学機能シート用など高性能、高機能が要求される粘着フィルムの開発事例が紹介されている。

[0005] 特開2003-213485号公報において、粘着剤が、プロピレン、炭素数4ー12の $\alpha$ -オレフィンおよびエチレンを含む共重合成成分から得られるプロピレン系共重合体からなり、DSCでの測定において1J/g以上の吸熱ピークを有さない粘着フィルムが開示されている。従来のアクリル系粘着剤に比べて、前記特定のプロピレン系共重合体は良好な初期粘着性を有し、耐メッキ液侵入性、腐食防止性に優れることが記載されている。しかしながら、粘着フィルムの評価は、銅箔に貼り付け後、40℃92%RH下に3日間放置して剥離し、銅箔上の糊残りと変色を目視で観察して判断しているだけで、実際のメッキ処理される温度や薬液などの使用環境を想定した粘着フィルムの汚染性評価はされていない。

[0006] また、特開平11-315175号公報において、シンジオタクティック／アタクティクブロックポリプロピレンおよびその使用方法が開示されている。しかしながら、粘着材、粘着フィルムに関しての記載はない。

[0007] また、特開平7-233354号公報において、結晶化度が10%以下である炭素原子数2ー12の $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる粘着材を使用した粘着フィルムが開示されている。常温での初期粘着強度が高く、貼り付け後の粘着強度の経時変化が少ない特長を有し、金属板、樹脂板、あるいはガラス板の表面保護用途に好適であり、運搬や貯蔵期間中を想定した加温加熱下において粘着強度変化が無いことが記載されている。しかしながら、性能や品質に対する要求が厳しい電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において表面保護用途、輸送保管用途以外の様々な用途で求められる粘着材の性能と品質に関しては示されていない。

特許文献1:特開2003-213485号公報

特許文献2:特開平11-315175号公報

特許文献3:特開平11-315175号公報

特許文献4:特開平7-233354号公報

非特許文献1:粘着技術ハンドブック,日刊工業新聞社 1997年3月31日初版発行

非特許文献2:日立化成テクニカルレポート,32,7-14(2002)

## 発明の開示

[0008] 本発明は、光や熱、さらに各種薬品にも優れた安定性を示し、且つ再剥離性に優れた粘着材とそれを用いた粘着フィルムおよびその使用方法を提供することを目的とする。更に詳しくは、本発明は、性能や品質に対する要求が厳しい電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において表面保護用途、輸送保管用途、薬液処理用途、加熱処理用途、研削研磨用途、切断加工用途で求められる性能と品質を併せ持つ粘着材とそれを用いた粘着フィルム及びその使用方法を提供することを目的とする。

[0009] 前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の熱特性を有するオレフィン系重合体が粘着材として優れた特性を示すことを見出した。さらに、その粘着材を基材層に積層した粘着フィルムが、低温での貼り付け性と耐熱特性の相反する特性を併せ持ち、かつ光や熱、さらにメッキ液やエッチング液などの液体薬品に対して優れた安定性を有することを見出した。また、粘着フィルムの使用方法において、電子・半導体材料、光学・表示材料等の各種用途に使用しても、再剥離したのちの糊残り汚染が実質的に無く、被着体に要求される性能や品質を満足することが出来ることを見出し、本発明に至った。

即ち、第一の発明は、

(1) 次の(a)及び(b)の要件を満たすことを特徴とする粘着材である。

(a) 少なくとも一種のオレフィン系重合体を含むこと

(b) 示差走査熱量測定において、融解温度 $T_m$ が80〜180℃の範囲に存在し、融解熱 $\Delta H$ が少なくとも1J/gであること

(2) 更に粘着材が要件(c)を満たすことは室温から加熱処理下まで粘着力を保持できる点で好ましい態様である。

(c) 粘弾性試験において、20〜80℃の温度範囲における貯蔵弾性率 $G'$ が0.1〜50MPaの範囲にあり、20〜80℃の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$ が少なくとも0

. 05であること

(3) 更に粘着材が要件(d)を満たすことは、室温で被着体に良く濡れ密着し易い点で好ましい態様である。

(d) 前記損失係数 $\tan \delta$ のピークが $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $+10^{\circ}\text{C}$ の範囲に存在すること

(4) 前記のオレフィン系重合体が、プロピレン成分90～60モル%と、エチレンおよび炭素原子数4～12のオレフィンから選ばれる1種または2種以上のオレフィン成分10～40モル%を重合させて得られる立体規則性を有する共重合体(以下PXという)を含むことは、凝集力が高く被着体を汚染することなく剥離できる点と粘着層を形成し易い点で好ましい態様である。

(5) 更にオレフィン系重合体として前記の立体規則性を有する共重合体(PX)と同じ立体規則性を有するポリプロピレン(以下PYという)とを含み、該重合体の比{(PX)/(PY)}が重量比で99/1～40/60の範囲であることは、粘着力の耐熱安定性に優れる点で好ましい態様である。

第二の発明は、

(6) 基材層の少なくとも片面に粘着材層が積層されている粘着フィルムであって、粘着材層が、次の(a)及び(b)の要件を満たすことを特徴とする粘着フィルムである。

(a) 少なくとも一種のオレフィン系重合体を含有すること

(b) 示差走査熱量測定において、融解温度 $T_m$ が $80^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$ の範囲に存在し、融解熱 $\Delta H$ が少なくとも $1\text{J/g}$ であること

(7) 更に粘着材層が要件(c)を満たすことは、室温から加熱処理下まで粘着力を保持できる点で好ましい態様である。

(c)  $20^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における貯蔵弾性率 $G'$ が $0.1$ ～ $50\text{MPa}$ の範囲にあり、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$ が少なくとも $0.05$ であること

(8) 更に粘着材層が要件(d)を満たすことは、室温で被着体に良く濡れ密着し易い点で好ましい態様である。

(d) 前記損失係数 $\tan \delta$ のピークが $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $+10^{\circ}\text{C}$ の範囲に存在すること

(9) 前記の粘着材層のオレフィン系重合体が、プロピレン成分90～60モル%と、エチレンおよび炭素原子数4～12のオレフィンから選ばれる1種または2種以上のオレ

フィン成分10〜40モル%を重合させて得られる立体規則性を有する共重合体(以下PXという)を含むことは、凝集力が高く被着体を汚染することなく剥離できる点と粘着層を形成し易い点で好ましい態様である。

(10)更にオレフィン系重合体として前記の立体規則性を有する共重合体(PX)と同じ立体規則性を有するポリプロピレン(以下PYという)とを含み、該重合体の比{(PX)/(PY)}が重量比で99/1〜40/60の範囲であることは、粘着力の耐熱安定性に優れる点で好ましい態様である。

(11)前記粘着フィルムが純水で抽出される各イオンの含有率の合計が、1ppm以下であることは、被着体を変質及び変色させない点で好ましい態様である。

(12)前記粘着フィルムの基材層と粘着材層が共押出成形法によって成膜されることは溶剤を使うことなく粘着フィルムが得られ、且つ粘着層と基材層の層間密着性に優れる点で好ましい態様である。

第三の発明は、

(13)薬液処理、加熱処理、研削、研磨、切断加工及び輸送保管から選ばれる1種または2種以上を組み合わせた用途で表面保護に使用することを特徴とする前記の粘着フィルムの使用方法。

である。

[0010] 本発明の粘着材及びそれを用いた粘着フィルムは、良好な粘着特性と耐熱性を有する。すなわち、短期間あれば融解熱 $T_m$ 近くの高温耐熱性を有し、長期間にわたる輸送・保管や加圧下での使用を想定した条件での耐熱安定性も併せ持つ粘着フィルムを提供することができる。さらに、本発明の粘着材およびそれを用いた粘着フィルムは、酸やアルカリなどの耐薬品性に優れる点、環境に易しい材料で構成される点、省エネルギー性に優れる点、光安定性に優れる点、透明性に優れる点、多種多様な特性を持ち他材料と複合化により機能を付与し易い点、腐食性イオンや金属イオンを実質的に含まない点も併せ持つことができ、高い性能と品質が要求される電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において好適な粘着フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]は、基材層1と、基材層1の表面に積層された粘着材層2とからなる本発明の粘着フィルムの一例を示す断面図である。

[図2]は、中間層3と外層4からなる基材層1と、中間層3の片面に積層された粘着材層2とからなる本発明の粘着フィルムの一例を示す断面図である。

[図3]は、本発明の粘着フィルムの、他の実施形態を示す断面図である。基材層1と、基材層1の表面に積層された粘着材層2と、粘着材層2側に剥離フィルム5が設けられる。

[図4]は、本発明の粘着フィルムの、他の実施形態を示す断面図である。中間層3と外層4からなる基材層1と、中間層3の表面に積層された粘着材層2とからなり、その粘着材層2側に、剥離フィルム5が設けられている。

[図5]は、本発明の粘着フィルム10をそのままロール6に巻いて保管される状態を示す斜視図であり、

[図6]は、本発明の粘着フィルム10の粘着材層2側に剥離フィルム5を貼り付けて、ロール6に巻いて保管される状態を示す斜視図である。

[図7]は、sPER/sPP=80/20のDSC試験の測定チャートであり、

[図8]はsPER/sPP=90/10のDSC試験の測定チャートであり、

[図9]はiPEBR/iPP=90/10のDSC試験の測定チャートである。

[図10]は比較例で用いたsPER=100のDSC試験の測定チャートであり、

[図11]はsPER/sPP=80/20のTEM観察の写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明の粘着材について具体的に説明する。

本発明の粘着材は、オレフィン系重合体を含む粘着材である。

オレフィン系重合体は、一般的に劣化因子になりうる腐食性イオンや金属イオンなどが混入し難い性質を持ち、環境への負荷が低くかつ低価格であることから、本発明の粘着材に適した性質を備えている。尚、本発明においてオレフィン系重合体とは、オレフィン単独重合体、共重合体、ブロック共重合体、それらの二成分以上からなるオレフィン系重合体組成物の意を含むことがある。また、本発明では、エチレンは $\alpha$ -オレフィンの1種と見なす。



- [0013] オレフィン系重合体としては、具体的には、エチレン系重合体が挙げられる。より具体的には、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンの他、炭素数3〜20の $\alpha$ -オレフィン、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等の各種ビニル化合物をモノマーとするエチレン系共重合体等が挙げられる。
- [0014] また、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン或いは炭素数4〜20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合したプロピレン系共重合体が挙げられる。このプロピレン系重合体はランダム共重合体でもブロック共重合体でも良い。またブテン、4-メチルペンテン等の炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンの重合体を挙げることができるが、本発明のオレフィン系重合体は上記化合物に限定されるものでない。上記の重合体は単独でも、2種以上を組み合わせて用いることもできる。
- [0015] これらの中でも、オレフィン系重合体としては、炭素原子数2〜12の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンを主な単位成分とする $\alpha$ -オレフィン共重合体を含むことが、粘着性を発現する点で好ましい。粘着性とは、常温域で液体的性質と固体的性質の両方を併せ持つ粘弾性から現れる性質である。すなわち、貼り付ける時は低速変形のため粘性的性質が支配的になり、粘性的性質は被着体の凹凸に対する密着性に影響し、剥がそうとする場合は高速変形のため、弾性的性質が支配的になり、弾性的性質は被着体への接合力や再剥離し易さに影響を与える。
- [0016] 炭素原子数2〜12の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられる。80℃以下の貼り付け適性に優れる組合せとしては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン・炭素原子数5〜12の $\alpha$ -オレフィンの三元共重合体、エチレン・プロピレン・炭素原子数4〜12の $\alpha$ -オレフィンの三元共重合体、プロピレン・1-ブテン・炭素原子数5〜12の $\alpha$ -オレフィンの3成分共重合体等が挙げられる。これらの中でも、プロピレンを主成分とするプロピレン系共重合体が好ましい。プロピレン系共重合体を構成する各モノマー成分の割合は特に制限されないが、良好な粘着性を得るために、プロピレン由来の

構造単位と他のオレフィン由来の構造単位とのモル比は、1:2〜20:1の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2:3〜10:1である。

[0017] 前記の通り、本発明の粘着材に用いられるオレフィン系重合体は、2種類以上を組み合わせて使用することもできる。特に耐熱性を重視する場合は、結晶性のオレフィン系重合体と、粘着性に優れた組成のオレフィン系重合体との組成物とすることが好ましい形態である。この様な組成物は、勿論、オレフィン系ブロック共重合体であっても良い。

[0018] 上記の組成物として具体的には、プロピレン系重合体組成物を挙げることが出来る。より具体的には、シンジオタクティックあるいはアイソタクティックである立体規則性を示すプロピレン成分を90〜60モル%の量を含み、エチレンおよび炭素原子数4〜12のオレフィンから選ばれる1種または2種以上のオレフィン成分を10〜40モル%の量を含む立体規則性を有するプロピレン・オレフィン共重合体(PX)がより好ましい。プロピレン成分が90モル%を越えると必要な粘着性が消失することがあり、一方、60モル%より低くなると必要な凝集力が消失し糊残りが発生し易くなることがある。

さらに、立体規則性を有するプロピレン・オレフィン共重合体(PX)と同じ立体規則性を有するポリプロピレン(PY)とを含むことが好ましい。

[0019] 上記の立体規則性ポリプロピレン(PY)としては、シンジオタクチックポリプロピレンとアイソタクティックポリプロピレンが挙げられ、これらは何れも結晶性を示すので好適に用いることが出来る。さらに、プロピレン・オレフィン共重合体(PX)におけるプロピレン連鎖の立体規則性とポリプロピレン(PY)の立体規則性が、同一の種類の立体規則性(すなわち、シンジオタクチック構造またはアイソタクティック構造)を有することにより、組成物のアロイ構造が0.1  $\mu$  より微細な相溶性構造を形成し易くなり、プロピレン・オレフィン共重合体(PX)の有する粘着特性と、ポリプロピレン(PY)の有する耐熱性の双方の特長を最大に発揮できるうえに、更に透明性も発現できるので、より好ましい。

[0020] 上記のプロピレン・オレフィン共重合体(PX)やポリプロピレン(PY)の立体規則性を決定する方法としては、例えば、特開平7-48417号公報、特開2003-48286号公報に記載の<sup>13</sup>C-NMR測定を利用して決定される。シンジオタクティックあるいはアイ

ソタクティックの立体規則性は、プロピレン連鎖のtriad連鎖でみたタクティシティーであり、通常0.6以上、好ましくは0.7以上であり、この範囲であると結晶化速度が速く、成膜加工性に優れる。これらの立体規則性を示すオレフィン系重合体の重合法は、例えば、特開平8-301934号公報、特開平9-12635号公報、特開2003-48286号公報などに記載があるが、公知のあらゆる方法を採用することが出来る。

[0021] プロピレン・オレフィン共重合体(PX)とポリプロピレン(PY)の重量比{(PX)/(PY)}は99/1〜40/60の範囲が好ましく、より好ましくは97/3〜50/50の範囲であり、更に好ましくは95/5〜60/40の範囲である。重量比{(PX)/(PY)}が99/1より大きくなると、ポリプロピレンの耐熱性を発揮できないことがあり、一方、重量比{(PX)/(PY)}が40/60より小さくなると、必要な粘着性が消失することがある。

[0022] 本発明の粘着材は、上記のオレフィン系重合体を通常、40重量%以上、好ましくは60重量%以上、更に好ましくは80重量%以上含むことが好ましい。

粘着材の融解温度 $T_m$ と融解熱 $\Delta H$ は、示差走査熱量測定により求められる。融解温度 $T_m$ は、結晶の融解に基づくと考えられる吸熱ピークの温度である。80〜180℃の範囲に存在する吸熱ピークから融解熱 $\Delta H$ が求められ、少なくとも1J/gであり、好ましくは少なくとも2J/gであり、より好ましくは少なくとも4J/gである。本発明の粘着材は、前記吸熱ピーク値の融解温度 $T_m$ (℃)と融解熱 $\Delta H$ (J/g)を満足できるような種類を選択することによって、耐熱性を有する粘着材となる。

[0023] 融解温度 $T_m$ が80℃より低くなると、80℃以上の加熱処理や長期期間にわたる輸送・保管で粘着力の上昇や糊残りの不具合が発生する恐れがある。一方、融解温度 $T_m$ が180℃より高くなると、特殊な100℃を超える加熱貼り装置を必要とし、オレフィン系重合体の場合は粘着材としての特性が得られない恐れがある。

本発明の粘着材の貯蔵弾性率 $G'$ と損失係数 $\tan \delta$ は、粘弾性試験により測定され、20〜80℃の温度範囲における貯蔵弾性率 $G'$ は0.1〜50MPaの範囲が好ましく、より好ましくは0.5〜30MPaであり、更に好ましくは1〜20MPaである。

[0024] 本発明の粘着材が各種用途として使用される温度範囲は通常20℃〜80℃であり、この範囲で貯蔵弾性率 $G'$ が0.1MPa未満になると、再剥離した後の糊残りが被着体に発生し易くなることがある。また、20℃〜80℃の温度範囲において、貯蔵弾

性率 $G'$ が、50MPaを越えると、被着体への密着性が十分に得られないことがある。

[0025] 本発明の粘着材の損失係数 $\tan \delta$ は、20℃～80℃の温度範囲において、少なくとも0.05が好ましく、より好ましい下限値は0.1である。損失係数 $\tan \delta$ が、0.05以上であると、加熱と冷却を繰り返した場合に被着体と接着材の膨張差から生ずる応力や思わぬ衝撃等のストレスに強い。このため、本発明の粘着材は、特に、性能や品質に対する要求が厳しい電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野における様々な用途で高い信頼性が得られる。本発明の粘着材の $\tan \delta$ の最大値は0.5～2の範囲であることが一般的である。

[0026] 一方、損失係数 $\tan \delta$ が、0.05より小さい場合は、応力に対して非常に敏感な電子素子や有機EL発光素子などの被着体の場合、被着材と粘着材との膨張係数差や歪みから発生する応力や衝撃等により、剥離や被着体への不具合等が起こることがある。

本発明の粘着材の損失係数 $\tan \delta$ のピークは、-20℃～+10℃の範囲に存在することが、室温付近で貼り付け性や再剥離性を高める点から好ましい。損失係数 $\tan \delta$ のピークが、-20℃より低温になると、室温付近で再剥離する場合、剥離性が悪化する恐れがある。また、損失係数 $\tan \delta$ のピークが+10℃より高温になると、室温付近で貼り付ける場合、密着不良が発生する恐れがある。

[0027] なお、上記の貯蔵弾性率 $G'$ と損失係数 $\tan \delta$ は、JIS-K7244「プラスチック—動的機械特性の試験方法」に準拠した粘弾性試験で、貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ が測定され、損失係数 $\tan \delta$ は、貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ を関係式 $\tan \delta = G''/G'$ に代入して算出される。

本発明の粘着材は、本発明の目的を損なわない範囲で、熱可塑性エラストマー、エチレンと他の $\alpha$ -オレフィンのコオリゴマー、合成樹脂などの成分を含有させることもできる。これら成分により、例えば貼り付け温度に対する軟化温度の調整、および使用環境温度(20～80℃付近)における粘着適性を調整することができる。

[0028] 熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル

系エラストマーなどが挙げられる。なかでも、水分含有率、イオン含有率を低く保ったまま柔軟性や粘着性を改良するには、ポリスチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系エラストマーが好ましい。

[0029] ポリスチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体(SIS)、スチレンーエチレン・ブチレンースチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンーエチレン・プロピレンースチレンブロック共重合体(SEPS)、他のスチレン・ジエン系ブロック共重合体またはその水素添加物などが挙げられる。このSISの具体例としては、JSR株式会社から商品名:JSR SIS(登録商標)として、またはシェル化学株式会社から商品名:クレイトンD(登録商標)として市販されているものなどが挙げられる。また、SEPSの具体例としては、株式会社クラレから商品名:セプトン(登録商標)として市販されているものなどが挙げられる。

[0030] ポリオレフィン系エラストマーとしては、硬質部となるポリプロピレン等の結晶性の高いポリマーを形成するポリオレフィンブロックと、軟質部となる非晶性を示す共重合体ブロックとのブロック共重合体が挙げられ、具体的には、オレフィン(結晶性)・エチレン・ブチレン・オレフィン(結晶性)ブロック共重合体、ポリプロピレン・ポリエチレンオキシド・ポリプロピレンブロック共重合体、ポリプロピレン・ポリオレフィン(非晶性)・ポリプロピレンブロック共重合体等を例示することができる。具体例としては、JSR株式会社から商品名:DYNARON(登録商標)として市販されているものが挙げられる。

[0031] エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのコオリゴマーは、通常、常温で液体状のものである。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数3-20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらの中でも、炭素数3-14の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。具体例としては、三井化学株式会社から商品名:ルーカント(登録商標)として市販されているものが挙げられる。

また、合成樹脂としては、非ハロゲンであるものが好ましく、具体例としては、ポリエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。

本発明の粘着材には、さらに各種の副成分を、本発明の目的を損ねない範囲で含んでいてもよく、例えば、液状ブチルゴム等の可塑材、ポリテルペン等のタッキファイ

ヤーなどが挙げられる。

また、本発明の粘着材には、オレフィン系重合体に一般的に配合される各種添加材を含有していてもよく、例えば、各種の紫外線吸収材、酸化防止材、耐熱安定材等が挙げられる。

[0032] 本発明の粘着材に用いられる添加材としては、電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野における様々な用途において悪い影響を与えないように、その種類を選定し、配合量も最小限にすることが好ましい。

オレフィン系重合体からなる海の中に、副成分や添加材が存在するようにするのが、オレフィン系重合体が有する、熱や光、薬品などへの安定性を発揮できるので好ましい。粘着材に対する含有率としては、40重量%以下が好ましく、更に20重量%以下が好ましい。

[0033] 粘着材を製造する方法については特に制限はなく、例えば、結晶性のオレフィン系重合体と粘着性に優れた組成のオレフィン系重合体をリボンプレンダー、V-ブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラーミキサー等を用いて混合したのち、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練し、熔融ストランド、冷却、切断してペレット状に成形する方法、または熔融混練した熔融物を冷却、粉砕する方法等が挙げられる。

次に、本発明の粘着フィルムについて、添付図面を参照して具体的に説明する。なお、全ての図において同一又は相当部分については、同一の符号を付す。

本発明の粘着フィルム10は、前記の本発明の粘着材を含む粘着材層2を少なくとも基材層1の片面に積層した粘着フィルム10である。

また、本発明の粘着フィルム10には、この種のフィルムに一般的に配合される各種添加材を含有していてもよく、例えば、各種の紫外線吸収材、酸化防止材、耐熱安定材等が挙げられる。

本発明の粘着材層2に用いられる副成分や添加材としては、電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野における様々な用途において悪影響するイオン含有率を増加させないように、その種類を選定し、配合量も最小限にすることが好ましい。

粘着材層2の厚みについて特に制限はなく、使用目的に応じて要求される粘着力、

被着体表面凹凸に対する密着性等を考慮すれば、通常、0.001mm〜2mm程度であり、好ましくは、0.005〜1mm程度である。

- [0034] 基材層1は、特に限定されず、種々の薄層品が使用可能であり、その構成成分として、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などの合成樹脂、銅、アルミ、SUSなどの金属、天然樹脂、紙などを単独或いは複合化して用いることができる。

基材層1としては、被着体を固定保持する強さと被着体の形状に追従する柔らかさを兼ね備える点、低価格で省エネルギー性に優れる点、酸やアルカリなどの薬品に対する安定性に優れる点、他材料と複合化により機能を付与し易い点、環境への負荷が低い点、腐食性イオンや金属イオンを実質的に含まない点、粘着材層と強固な接着を形成し易い点から、その構成成分としては、とりわけ、オレフィン系重合体を主成分とするものが好ましい。なお、本発明において主成分とは、構成成分中相対的に最も大きな割合で含まれる構成成分を言う。

- [0035] オレフィン系重合体としては、具体的には、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、また、エチレンを主成分とし炭素数3〜12の $\alpha$ -オレフィン、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アイオノマー等から選ばれる各種ビニル化合物を副成分とする共重合体であるエチレン系重合体が挙げられ、このエチレン系共重合体はランダム共重合体でもブロック共重合体でも良い。また、プロピレン単独の重合体、プロピレンを主成分としエチレン或いは炭素数4〜12の $\alpha$ -オレフィンを副成分とする共重合体であるプロピレン系重合体が挙げられ、このプロピレン系重合体はランダム共重合体でもブロック共重合体でも良い。さらにまた、ブテン、4-メチルペンテン等の炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン系重合体を挙げることができる。また、粘着材に好ましい一例として示したシンジオタクティック或いはアイソタクティックである立体規則性を示すプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(PX)、立体規則性を示すポリプロピレン(PY)も挙げられる。

- [0036] 前記基材層1における前記オレフィン系重合体の含有量は、通常、40〜100重量%程度であり、好ましくは60〜100重量%程度である。柔軟性や伸長性を高めるオ

レフィン系重合体の一種であるエチレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体の具体例としては、三井化学株式会社から商品名：タフマーA(登録商標)、タフマーP(登録商標)等で市販されており、また、プロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体の具体例としては、三井化学株式会社から商品名：タフマーXR、タフマーS等として市販されており、さらにまた、ポリブテンの具体例としては、三井化学株式会社から商品名：ビューロン(登録商標)として市販されているものが挙げられる。

[0037] 基材層1の構成成分としては、オレフィン系重合体以外に、粘着フィルム10の性能と品質を悪化させない種類の合成樹脂や熱可塑性エラストマーの中から、機械特性、耐熱特性、柔軟性等の特性を改良するために、必要に応じて適宜加えることができる。機械特性や耐熱特性を改良するための合成樹脂としては、例えばナイロンー6、ナイロンー6, 6、ナイロンー6, 10、ナイロンー6, 12等のポリアミド樹脂、ポロエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、それらの共重合体、ポリエチレンナフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミドなど挙げられ、また、柔軟性を改良するための熱可塑性エラストマーとしては、例えばポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどが挙げられる。

[0038] 基材層1は、この種の粘着フィルム10の基材層1に一般に用いられる各種添加材を含有していてもよい。例えば、各種の充填材、顔料、染料、紫外線吸収材、酸化防止材、耐熱安定材、滑材、耐候安定性、可塑材、結晶造核材等の各種添加材を、粘着フィルム10の性能や品質に影響を与えない程度に含有していてもよい。

基材層1の厚みについて特に制限はなく、使用目的に応じて要求される切断加工性、機械的強度、柔軟性等を考慮すれば、通常、0.01mm〜3mm程度であり、疵防止性、貼付け作業性および価格の点で、0.02mm〜2mm程度が好ましい。

基材層1のヤング率(測定温度:23℃)について特に制限はなく、使用目的に応じて要求される機械的強度、柔軟性等を考慮すれば、通常、20〜4000MPa程度であり、好ましくは、50〜1500MPa程度である。

基材層1が2層以上の複数層から構成される場合には、各層に粘着フィルム10とし



て要求される各種の特性を分担して受け持たせるように構成することができる。

[0039] 図2は、本発明の粘着フィルム10の、別の実施形態を示す断面図である。同図に示されるように、本発明の粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と、中間層3の片面に積層された粘着材層2とからなる。

例えば、中間層3には加工時の伸び特性や、引き裂き耐性、切断加工性、着色による認知性などの機能を付与し、外層4には表面疵の耐性や、巻き上げた粘着フィルム10が簡単に巻戻せるように粘着材層2との剥離性を付与した態様が挙げられる。

中間層3の構成成分としては、オレフィン系重合体を主成分とするものが好ましく、オレフィン系重合体としては、前記のものと同様なものが挙げられる。

[0040] また、外層4の主成分としては、オレフィン系重合体の中で、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、また、エチレンと炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィン、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アイオノマー等の各種ビニル化合物との共重合体等のエチレン系重合体が好ましく、または、 $\alpha$ -オレフィンを含む重合体を主成分とする場合、これらの他に、少量のポリビニルアルコールまたはエチレン・ビニルアルコール共重合体と長鎖アルキルイソシアナートとの反応物等の剥離材を1～10重量%配合するものも好ましく、剥離フィルムが無い場合でも巻き戻し力が2N/25mm以下である粘着フィルム10を得ることができる。

基材層1が中間層3と外層4からなる場合、中間層3と外層4の厚みについて特に制限はなく、中間層3の厚みは、好ましくは0.01mm～3mm程度であり、特に好ましくは0.02mm～2mm程度であり、外層4の厚みは、好ましくは0.001mm～1mm程度であり、特に好ましくは0.005mm～0.5mm程度である。

[0041] 図2のように基材層が複数層から構成される場合には、複数の層を単層と見なした基材層1のヤング率は、通常、20～4000MPa程度であり、好ましくは、50～2000MPa程度である。

本発明の粘着フィルム10は、透明性にも優れたフィルムを得ることが出来る。透明性に優れた粘着フィルムとは、可視光線透過率が好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。可視光線透過率を評価する方法として

は、JIS R3106規格を採用することが出来る。

また、本発明の粘着フィルム10は、色調を調整する目的で公知の色素、より具体的には特定波長の可視光線吸収性色素、蛍光色素や燐光色素を含有させることもできる。

- [0042] さらに、電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において粘着フィルムを使用する際、当該分野の被着体に接する粘着フィルムには、陽イオン、陰イオン、金属イオンなどのイオン成分が少ないことが要求され、その特性はイオン含有率として示される。

本発明においてイオン含有率とは、純水で抽出される各種イオンの含有率の合計であって、1ppm未満が好ましく、より好ましくは0.5ppm以下である。イオン含有率の合計が、1ppm未満であることは、実質的にイオンに代表される反応性材料を含まない粘着フィルムであるといえる。

- [0043] 一方、イオン含有率の合計が、1ppm以上の場合、例えば、半導体素子や有機EL素子などイオンに対して非常に敏感な被着体には、イオンの影響が出やすく不具合を発生することがある。前記イオンは、粘着フィルム10から純水中で抽出されるイオンであって、具体的には、ナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン( $\text{K}^+$ )などの陽イオン、塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )、弗素イオン( $\text{F}^-$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )、リン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )などの陰イオン、鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )、銅イオン( $\text{Cu}^{2+}$ )、クロムイオン( $\text{Cr}^{3+}$ )、アルミニウムイオン( $\text{Al}^{3+}$ )、亜鉛イオン( $\text{Zn}^{2+}$ )、ニッケルイオン( $\text{Ni}^{2+}$ )などの金属イオンが挙げられる。

- [0044] 本発明の粘着材層2と基材層1をオレフィン系重合体として、水およびイオンとの相互作用が小さい構造を選択することにより、イオン含有率の低い粘着フィルム10を製造することができる。

本発明の可視光線透過率の測定は、2光路式の積分球を備えた分光光度計により容易に測定が可能である。分光光度器としては、例えば、U-3400(株式会社日立製作所製)やUV-3100(株式会社島津製作所製)を用いることが出来る。

本発明の粘着フィルム10において、粘着フィルム10の巻き戻しを容易にする点、粘着材層表面の平滑性を良くする点、打ち抜き加工性を高める点から、前記粘着材

層側に剥離フィルム5を積層することが好ましい。さらに、打ち抜き加工を伴う用途や両面に粘着材層を必要とする用途では、通常、粘着材層を保護するために、剥離フィルムが使用される。

[0045] 図3と図4に示すように、粘着材層2の片面に積層された剥離フィルム5は、従来から公知の様々の構成成分により形成される。このような剥離フィルム5の構成成分としては、何ら限定されるものではないが、焼却処理する場合にハロゲン化合物等の有毒ガスが発生しない合成樹脂や加工紙などが好ましい。中でも、粘着フィルム10の変形を抑えて精度良く打ち抜ける剛性を有する点と、ロール巻きに支障のない厚みと柔軟性を有し且つ廃棄処理量を減らせる点から、例えば、ポリエステルフィルムや紙の表面にポリエチレン等の合成樹脂をコートした加工紙等が好ましい。剥離フィルム5に用いる合成樹脂には、例えば、各種の充填材、顔料、紫外線吸収材、酸化防止材、耐熱安定材、滑材等を粘着フィルム10に影響を与えない程度に含有していてもよい。

[0046] 粘着フィルム10に接する剥離フィルム5の表面に、離型層を形成しても良い。この離型層は、この種の剥離フィルム5の離型層に一般に用いられる各種離型材が用いられ、例えば、長鎖アルキルアクリレート共重合体、長鎖アルキルビニルエステル共重合体、長鎖アルキルビニルエーテル共重合体等の長鎖アルキル系離型材、シリコン系離型材、弗素系離型材が挙げられる。また、剥離フィルムの凹凸が粘着材層の表面に転写されるため、表面粗さRaが10〜0.1  $\mu\text{m}$ 程度の範囲から用途に適するものを選択できる。また剥離フィルム5の厚みは、ロール巻きに支障のない厚みで、廃棄処理量を減らす観点から出来るだけ薄いものが良く、例えば0.005mm〜0.3mm程度であり、好ましくは0.01mm〜0.2mm程度である。ポリエチレンテレフタレート(PET)からなる剥離フィルムの具体例としては、東セロ株式会社から商品名:トーセロ剥離フィルムSP(登録商標)として市販されているものなどが挙げられる。また、加工紙からなる剥離フィルムの具体例としては、王子製紙株式会社から商品名:「セパレート」として市販されているものなどが挙げられる。

[0047] 粘着フィルム10を製造するために、前記基材層1の一面に粘着材層を積層する方法は特に制限はなく、例えば、予め成形されたオレフィン系重合体の基材フィルム(

基材層)をコロナ処理などの表面処理した後に粘着材層を構成する材料を塗布・乾燥する方法、剥離フィルムに粘着材料を塗布・乾燥した後に予め成形されたオレフィン系重合体の基材フィルム(基材層)と圧着する方法、粘着材層と基材層を同時に一体成形する共押出成形法、あるいは予め成形された基材層に、粘着材層を溶融押出しラミネートする方法等で製造できる。これらの製造方法のうち、共押出成形法は、基材層と粘着材層を構成する材料を、それぞれ溶融加熱して共押出し成形し所定の厚みを有する多層構造の積層フィルムを製造する方法であり、高効率でしかも省エネルギーのため安価に製造できる点で、好ましい。また、2層以上の多層ダイを用いた共押出成形法によって、1層以上の基材層と粘着材層を有する粘着フィルム10を同時に成形できる。多層ダイを用いた共押出成形法として、例えば、各層の溶融物をあらかじめ層状に組み合わせて一体としたものをフラットダイに送り込みダイ内で接着させる方法(フィードブロック法)、各層の溶融物をフラットダイ内の別のマニホールドに送り込み、ダイ内の共通の場所(一般にはダイリップ入り口前)にて、各層を層状に接合して一体としたものをフラットダイに送り込みダイ内で接着させる方法(多数マニホールド法)、さらにフィードブロック法と多数マニホールド法を組み合わせた方法等が挙げられる。

このように製造された粘着フィルム10と剥離フィルム5を積層する方法は、特に制限はなく、例えば、通常のフィルムラミネート装置により積層させる。

[0048] 図5に示すように、本発明の粘着フィルム10を、コア材6に巻きつけてロール状に保管でき、必要な量だけ引き出して使用できる。

また、図6に示すように、本発明の粘着フィルム10の粘着材層側に剥離フィルム5を貼り付けて、コア材6に巻きつけてロール状に保管でき、剥離フィルム5を剥がしながら必要な量だけ引き出して使用できる。

また、本発明の粘着フィルム10は、使用される用途に最適な形状に切断加工しても使用できる。その形状は、何ら限定されるものではないが、円形、正方形、長方形などのいずれでもよく、例えば、剥離フィルム5上に粘着フィルム10を必要とされる形状に一部分残して打ち抜き加工してもよい。

[0049] 本発明の粘着フィルム10は、使用される用途に最適な形状(例えば、円形)に剥離

フィルム5上に打ち抜き保持でき、コア材6に巻きつけてロール状に保管でき、剥離フィルム5を剥がしながら必要な量だけ引き出して使用できる。

本発明に係わる粘着フィルム10の使用方法は、従来から公知の様々な粘着フィルム用途に使用される。粘着フィルム用途としては、何ら限定されるものではないが、本発明に係わる粘着フィルム10は、特に、高い性能と品質が要求される電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において、表面保護用途、薬液処理用途、加熱処理用途、研削研磨用途、切断加工用途、輸送保管用途に好適であり、前記用途から選ばれる1種または2種以上を組み合わせた用途でも好適である。以下にこれらの用途について説明する。

- [0050] 表面保護用途として、例えば、金属板、樹脂板、ガラスやセラミックス板などの被着体の疵付き防止や汚れ付着防止のため、その表面に粘着フィルムを貼り付けて使用される。特に、電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において、粘着フィルムに要求される性能としては、様々な表面状態の被着体に貼り付けた後に粘着フィルムの浮きや剥がれが無く、剥離除去に際しては出来るだけ小さな力で剥がすことができ、被着体へ糊残りの無いことが要求される。特に、電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において、電子部材、半導体ウエハ、ガラスウエハ、セラミックスウエハ、光学用のレンズ部材などでは汚染を極限まで低減することが要求される。
- [0051] 薬液処理用途として、例えば、電子・半導体材料の分野においてメッキ処理やエッチング処理の際、その保護する表面に粘着フィルムを貼り付けて使用される。粘着フィルムに要求される性能としては、メッキ液やエッチング液などの薬品に対する安定性であり、被着体に貼り付けた後に粘着フィルムの浮きや剥がれが無く、薬液処理した後は剥離し易く、特に被着体の洗浄が必要なく、被着体に変質しないことが要求される。
- [0052] 加熱処理用途として、例えば、光学・表示材料の分野において、アクリル樹脂からなるレンズ機能を有する光学レンズを製造する際に、その保護する表面に粘着フィルムを貼り付けて使用される。粘着フィルムに要求される性能としては、約80〜100℃の加熱処理に対する安定性であり、被着体に貼り付けた後に粘着フィルムの浮きや剥がれが無く、加熱処理した後は剥離し易く、特に被着体への汚染が無く、被着体

が変質しないことが要求される。

[0053] 研磨研削用途として、例えば、半導体ウエハの裏面や眼鏡レンズを研削研磨して薄くする場合、被着体と研磨装置の回転固定ジグとの間に粘着フィルムを貼り付けて使用される。この場合、被着体及び回転固定ジグとを密着させる粘着特性、クッション性、平滑性などの品質が粘着フィルムに求められる。さらに、剥離時の剥がし易さと被着体へ糊残りが実質的に無く洗浄する必要が無いことが要求される。

[0054] 切断加工用途として、例えば、半導体、ガラス、セラミックスウエハを小片に切断加工する場合、被着体であるウエハに貼り付けて使用される。この場合、被着体に欠けや亀裂を発生させない特性が粘着フィルムに求められる。さらに、剥離時の剥がし易さと被着体へ糊残りが実質的に無く洗浄する必要が無いことが要求される。このような切断加工する場合、通常、金属やダイヤモンドからなる回転刃、レーザ、ウォータージェットなどによる切断加工方法が用いられ、特にレーザ加工の場合、レーザ光に対して実質的に透明であることが求められる。

[0055] 輸送保管用途としては、通常、前記表面保護用途、薬液処理用途、加熱処理用途、研削研磨用途、切断加工用途で使われたのち、被着体と粘着フィルムが貼り付けられた状態で船便やトラック便などで輸送され、或いは長期に倉庫に保管され、使用される。特に、温度や湿度を特別に管理されていない環境においても被着体の性能や品質が変化しないことが要求される。

性能や品質に対する要求が厳しい電子・半導体材料、光学・表示材料等の分野において表面保護用途、輸送又は保管用途、薬液処理用途、加熱処理用途、研削又は研磨加工用途、切断加工用途から選ばれる1種あるいは2種類以上組み合わせた使用方法が、本発明の粘着フィルム10の特長がより発揮できるので、好ましい使用方法である。

[0056] 表面保護用途と輸送又は保管用途と加熱処理用途と切断加工用の4種類を組み合わせた一例として、ディスプレイ用の光学レンズ部材を製造加工する際の使用方法を挙げる。この場合、レンズを形成した直後から粘着フィルムが貼り付けられた後、レンズの熱処理(約80〜120℃)工程、CO<sub>2</sub>レーザによる切断加工、検査工程を経て、積層保管後、自動車あるいは船便によりコンテナ輸送し、光学レンズ部材がディ

スプレーに組み立てられるところで粘着フィルムは用済みになり剥がされる。

[0057] また、研削又は研磨加工用途と表面保護用途と輸送又は保管用途の3種類を組み合わせた一例として、メガネレンズを加工する際の使用方法が挙げられる。この場合、メガネレンズに粘着フィルムが貼り付けられた後、メガネレンズを矯正する度数などに合わせて研削又は研磨加工し、その状態で輸送し保管され、店舗にて用済みになり剥がされる。

さらにまた、切断加工用途と薬液処理用途の2種類を組み合わせた一例として、ウエハを加工する際の使用方法が挙げられる。この場合、ウエハに粘着フィルムが貼り付けられた後、ダイサーによりウエハが小片に切断加工され、側面を弗酸などエッチング液で処理し、ダイボンダーにより粘着フィルムから小片が剥離され用済みとなる。

[0058] (実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。

なお、以下の実施例および比較例において、示差走査熱量、粘弾性、イオン含有量、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性を下記に示す方法により測定し評価した。

[0059] (粘着材の成形)

粘着層を構成する材料をヘンシェルミキサーで混合したのち、ストランドダイが装着された二軸スクルー型押出機を用いて混練した。混練物を熔融押出(ダイ温度200℃)して、ストランドにし、冷却したのち、切断してペレット状に成形した。

[0060] (示差走査熱量測定)

JIS-K7122「プラスチックの転移熱測定方法」に準拠した示差走査熱量測定により、粘着材の融解温度 $T_m$ と融解熱 $\Delta H$ を測定した。具体的には、セイコーインスツルメンツ社製RDC220を用いて、粘着材の示差走査熱量測定(DSC)を実施した。試験条件は、30℃から-100℃に降温して、-100℃で10分間保持した後、10℃/分の昇温速度で、-100～300℃の範囲を測定した。この測定より得られた温度-熱量曲線より、ピーク値(℃)を融解温度 $T_m$ とし、該融解熱 $\Delta H$ ( $\text{mJ}/\text{mg}=\text{J}/\text{g}$ )を測定した。

## [0061] (粘弾性率の測定)

JIS-K7244「プラスチック-動的機械特性の試験方法」に準拠した粘弾性試験法により、粘着材の粘弾性率を測定した。すなわち、レオメトリック・サイエンティフィック社製メカニカルスペクトロメーターRMS-800を用いて、直径8mmの平行プレートを使用し、プレート間のギャップを1.5mmとした。試験片は8mm  $\phi$   $\times$  1.5mm(厚さ)の円板を用い、周波数  $\omega=100\text{rad/sec}$ 、 $3^\circ\text{C/min}$ の昇温速度で、 $-50^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ の温度範囲の貯蔵弾性率 $G'$  (Pa)と損失弾性率 $G''$  (Pa)を測定した。損失係数 $\tan \delta$ は、測定された貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ を、関係式 $\tan \delta = G''/G'$ に代入して算出した。

## [0062] (イオン含有率の測定)

以下の方法により、粘着フィルムから抽出される各種イオンを分析した。まず、粘着フィルムを約2.5cm角に切り取った試験片5gと純水150gを200mlのテフロン(登録商標)容器に入れ、オートクレーブを用いて $100^\circ\text{C}$ で60分間抽出した後、試験片を取り出し、ホットプレート上で抽出液を25gまで濃縮した。その濃縮水を用いて、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ などの陽イオンと、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ などの陰イオンを、イオンクロマト分析により定量分析した。さらに、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ などの金属イオンは、原子吸光分析により定量分析した。各イオン種のイオン含有率(ppm)は、定量分析値( $\mu\text{g}$ )を次式に代入して算出した。

イオン含有率(ppm) = 定量分析値( $\mu\text{g}$ )  $\div$  試験片重量(g)  $\times$  (25g  $\div$  150g)

イオン含有率の合計値(ppm)を、各イオン種のイオン含有率(ppm)から算出した。濃縮することによりイオン分析値の検出限界は、0.01ppmになる。

## [0063] (粘着力の測定)

粘着フィルムの試験方法(JIS Z0237-2000)に準拠して、粘着フィルムの粘着力を測定した。試験板として50mm幅 $\times$ 150mm長さ $\times$ 2mm厚のSUS-BA板と粘着フィルムを温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の環境下に1時間放置した後、粘着フィルムを約2kgゴムロールで圧力を加えながら2往復通過させて試験板に貼り付けた。貼り付け後、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の一定環境下に30分間置いたのち、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%下、粘着フィルムを $180^\circ$ 方向に、速度300mm/分でSUS-BA板か



ら引き剥がし粘着力を測定した。後述の実施例で示される粘着力(23℃)は、少なくとも2回測定した平均値であり、単位は、N/25mmとした。

[0064] (加熱加圧下の粘着力安定性の評価)

SUS-BA板に試験片を23℃で貼り付け、30分間放置した後に初期粘着力(単位:N/25mm)を測定した。次にそのサンプルを80℃、0.2MPaの加熱加圧環境下に7日間置いた後、粘着力を測定した(単位:N/25mm)。

JIS Z0237-2000に記載されている粘着力測定法に準拠して、180° 方向に、速度300mm/分でSUS-BA板から引き剥がしながら測定し、次の基準により加熱加圧下の粘着力安定性の評価を行った。

[0065] (80℃加熱、0.2MPa加圧下7日間後の粘着力)/(23℃の初期粘着力)が、0.7以上〜1.5以下の範囲であり、被着面を目視観察して汚染が無いもの合格(○で示す)とし、(80℃加熱、0.2MPa加圧下7日間後の粘着力)/(23℃の初期粘着力)が、0.7未満1.5を越えるもの、あるいは被着面に汚染があるものを不合格(×で示す)とした。

[0066] (耐薬品性の評価)

JIS K7114-2001「プラスチック-液体薬品への浸せき効果を求める試験方法」に記載されている方法に準拠して、粘着フィルムの耐薬品性を試験した。ただし、試験片(60mm角)を、2規定塩酸(23℃および70℃)、2規定硫酸(23℃および70℃)、20重量%水酸化ナトリウム水(20wt%NaOHaq)(23℃および70℃)、10重量%アンモニア水(10wt%NH3aq)(23℃)、イソプロパノール(23℃)、アセトン(23℃)、酢酸エチル(23℃)の液体薬品に7日間浸せきしたのちの寸法、重量、外観を測定し、浸せき前の寸法、重量、外観と比較して、次の基準により耐薬品性を評価した。

寸法変化と重量変化が共に1%未満で、外観に変化が見られない場合を合格(○で示す)とし、寸法変化が1%以上、重量変化が1%以上、外観に変化有りの内、何れか1項目でも該当する場合を不合格(×で示す)とした。

[0067] (実施例1)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、基材層1を構成する成分として、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体(rP

P;エチレン成分5モル%、1-ブテン成分5モル%、密度 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(JIS K7210-1999に準拠の温度 $230^\circ\text{C}$ 荷重 $2.16\text{kg}$ による測定、以下同じ): $7.2\text{g}/10\text{分}$ 、)88重量部と、エチレン・1-ブテン共重合体(EB-A;密度 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(温度 $190^\circ\text{C}$ ,荷重 $2.16\text{kg}$ ): $3.6\text{g}/10\text{分}$ )10重量部と、高密度ポリエチレン(HDPE;密度 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ )、MFR(温度 $190^\circ\text{C}$ ,荷重 $2.16\text{kg}$ ): $6.0\text{g}/10\text{分}$ )2重量部を用い、粘着材層2を構成する成分として、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(sPER;プロピレン成分77モル%、エチレン成分23モル%、MFR(温度 $230^\circ\text{C}$ ,荷重 $2.16\text{kg}$ ): $5.0\text{g}/10\text{分}$ )80重量部と、シンジオタクティックポリプロピレン(sPP;ATOFINA PETROCHEMICALS, INC. 製:FINAPLAS<sup>TM</sup>1571;密度 $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(温度 $230^\circ\text{C}$ ,荷重 $2.16\text{kg}$ ): $10\text{g}/10\text{分}$ )20重量部とを用いた。

粘着材層2を構成する粘着材であるsPER/sPP=80/20(wt/wt)のDSC試験の測定チャートを図7に示す。融解温度 $T_m$ は、 $126.3^\circ\text{C}$ にピーク値があり、その融解熱 $\Delta H$ は、 $7.97\text{J}/\text{g}$ であった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により溶融した。成形条件(溶融温度)は、粘着材層2: $220^\circ\text{C}$ 、基材層1: $230^\circ\text{C}$ であり、この2層の溶融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度: $230^\circ\text{C}$ )。押し出された粘着フィルムを冷却し、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、単層からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2: $8\mu\text{m}$ 、基材層1: $42\mu\text{m}$ で、合計厚み $50\mu\text{m}$ であった。この粘着材層2の断面を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した写真を、図11に示す。このTEM写真より、連続する網目状の結晶部分の中に、非晶の部分が $100\text{nm}$ レベルで微細に相溶化したsPER/sPP=80/20(wt/wt)のアロイ構造が観察される。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚みおよび粘着材層2の融解温度、融解熱、貯蔵弾性率、損失係数を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定

性、耐薬品性の試験結果を示す。この粘着フィルム10を、表面が凹凸のあるレンズ状に加工されたPET基板(0.8mm厚×300mm×300mm)表面に、約60℃に加熱した状態で貼り付け、回転刃で100mm×100mmに切断加工し、60℃加熱槽に1週間保管したのち、23℃、50%RHに1日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、剥離しやすく、切断面も良好で、レンズ状に加工された表面に糊のこりは見られず、光学機能を良好に保持したPET基板が得られた。すなわち、本実施例の粘着フィルム10は、光学・表示材料分野で使用されるレンズ用基板を製造し組み立てる工程において、レンズ機能などの表面保護用途、加熱処理用途、切断加工用途、輸送保管用途の4種を組み合わせた用途に使用可能である。

[0068] (実施例2)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、低密度ポリエチレン(LDPE;密度0.92g/cm<sup>3</sup>、MFR(温度190℃,荷重2.16kg):7.2g/10分)20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部と、EB-A10重量部と、HDPE2重量部とを用い、粘着材層2を構成する成分として、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(sPER;プロピレン成分77モル%、エチレン成分23モル%、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):5.0g/10分)90重量部と、実施例1と同じsPP10重量部とを用いた。

粘着材層2を構成する粘着材であるsPER/sPP=90/10(wt/wt)のDSC試験の測定チャートを図8に示す。融解温度T<sub>m</sub>は、125.0℃であり、その融解熱ΔHは、4.37J/gであった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により熔融した。成形条件(熔融温度)は、粘着材層2:220℃、中間層3:230℃、外層4:220℃であり、この3層の熔融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度:230℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:8μm、中間層3:34μm、外層4:8μmで、合計厚み50μmであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。

この粘着フィルム10を、光学分野に帯電防止剤で処理されたアクリル基板(1mm厚×300mm×300mm)表面に、約60℃に加熱した状態で貼り付け、温度80℃に設定した乾燥オーブンに30分間置いた後、炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )レーザで300mm×300mmに切断加工し、60℃加熱槽に1週間保管した後、23℃、50%RHに1日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、剥離しやすく、切断加工面に糸状バリの発生が無く、さらに切削屑の付着等の汚染が無く良好で、被着面への糊のこりは見られず、帯電防止機能も保持(表面抵抗: $2 \times 10^{12} \Omega$ 、かつ帯電圧半減期:15秒)していた。すなわち、本実施例の粘着フィルム10は、光学・表示材料分野で使用されるレンズ用基板を製造し組み立てる工程において、帯電防止剤処理等された表面保護用途、加熱処理用途、切断加工用途、輸送保管用途の4種を組み合わせた用途に使用できる。

[0069] (実施例3)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、実施例2と同じLDPE20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部とEB-A10重量部とHDPE2重量部を用い、粘着材層2を構成する成分として、アイソタクティックプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体(iPEBR;プロピレン成分78モル%、エチレン成分16モル%、1-ブテン成分6モル%、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):6g/10分)90重量部と、アイソタクティックポリプロピレン(iPP;密度0.91g/cm<sup>3</sup>、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):7g/10分)10重量部とを用いた。

粘着材層2を構成する粘着材であるiPEBR/iPP=90/10(wt/wt)のDSC試験の測定チャートを図8に示す。融解温度 $T_m$ は、159.9℃であり、その融解熱 $\Delta H$ は、12.3J/gであった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により熔融した。成形条件(熔融温度)は、粘着材層2:230℃、中間層3:230℃、外層4:220℃であり、この3層の熔融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度:230℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、剥離シート5として東セロ(株)製トーセロセパレータ<sup>TM</sup> SP T18(PET-SP、厚み31  $\mu$ m)を粘着材層面に設けた後、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:12  $\mu$ m、中間層3:60  $\mu$ m、外層4:8  $\mu$ mで、合計厚み80  $\mu$ mであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。

この粘着フィルム10を、シリコンウエハ( $\phi$  100mm、0.525mm厚)のミラー面に、常温で貼り付け、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=1/9/3$ (弗硝酸)の薬液に30分間処理したのち、水洗し、60℃加熱槽で1時間乾燥処理し、23℃、50%RHに7日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、剥離しやすく、粘着フィルム10に保護されたシリコン面と保護されていないシリコン面と境界が鮮明に見られ、糊のこりの無いシリコンウエハが得られた。すなわち、本実施例の粘着フィルム10は、半導体分野で使用されるウエハ製造工程において、薬液処理用途、加熱処理用途、輸送保管用途の3種を組み合わせた用途に使用できる。

[0070] (実施例4)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、実施例2と同じLDPE20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部とEB-A10重量部とHDPE2重量部を用い、粘着材層2を構成する成分として、アイソタクティックプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体(iPEBR;プロピレン成分78モル%、エチレン成分16モル%、1-ブテン成分6モル%、MFR(温度230℃,荷重

2.16kg):6g/10分)72重量部と、アイソタクティックポリプロピレン(iPP;密度0.91g/cm<sup>3</sup>、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):7g/10分)8重量部と、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS;JSR(株)製SIS5229N)15重量部と、エチレンと $\alpha$ -オレフィンのコオリゴマー(LEO;三井化学(株)製ルーカント<sup>TM</sup>HC-20)5重量部とを用いた。

粘着材層2を構成する粘着材のDSC試験より、融解温度T<sub>m</sub>は、159.5℃であり、その融解熱 $\Delta H$ は、10.2J/gであった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により熔融した。成形条件(熔融温度)は、粘着材層2:230℃、中間層3:230℃、外層4:220℃であり、この3層の熔融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度:230℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、剥離シート5として実施例3と同じPET-SP(厚み31 $\mu$ m)を粘着材層面に設けた後、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、2層からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:12 $\mu$ m、中間層3:60 $\mu$ m、外層4:8 $\mu$ mで、合計厚み80 $\mu$ mであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。この粘着フィルム10を、ガラス板(300mm×300mm、1mm厚)表面に、常温で貼り付け、HF/HNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH=1/9/3(弗硝酸)の薬液に30分間処理切した後、水洗し、23℃、50%RHに7日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、剥離しやすく、粘着フィルム10に保護されたガラス面と保護されていないガラス面と境界が鮮明に見られ、糊のこりの無いガラス板が得られた。すなわち、本実施例の粘着フィルム10は、半導体分野で使用されるウエハ製造工程において、表面保護用途、薬液処理用途、輸送保管用途の3種を組み合わせ用途に使用できる。

[0071] (比較例1)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、

外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、実施例2と同じLDPE20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部と、EB-A10重量部と、HDPE2重量部とを用い、粘着材層2を構成する成分として、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(sPER;プロピレン成分77モル%、エチレン成分23モル%、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):5.0g/10分)100重量部を用いた。

粘着材層2を構成する粘着材であるsPER=100(wt)のDSC試験の測定チャートを図10に示す。80〜180℃の範囲には吸熱ピークは無く、融解温度 $T_m$ は無しで、その融解熱 $\Delta H$ は、0であった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により溶融した。成形条件(溶融温度)は、粘着材層2:220℃、中間層3:230℃、外層4:220℃であり、この3層の溶融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度:230℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:8 $\mu$ m、中間層3:34 $\mu$ m、外層4:8 $\mu$ mで、合計厚み50 $\mu$ mであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。特に、加熱加圧下の粘着力安定性試験で、被着面に汚染は発生しないもの初期粘着力1.8(N/25mm)が、5.5(N/25mm)に約3倍上昇した。

この粘着フィルム10を、光学分野に帯電防止剤処理されたアクリル基板(1mm厚×300mm×300mm)表面に、約60℃に加熱した状態で貼り付け、温度80℃に設定した乾燥オーブンに30分間置いた後、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)レーザで300mm×300mmに切断加工し、60℃加熱槽に1週間保管したのち、23℃、50%RHに1日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、幅300mmで剥離が重くなり剥離性が悪化した以外は、切断加工面に糸状バリの発生が無く、さらに切削屑の付着等の汚染が無く良好で

、被着面への糊のこりは見られず、帯電防止機能も保持(表面抵抗: $2 \times 10^{12} \Omega$ 、かつ帯電圧半減期:15秒)していた。すなわち、本比較例の粘着フィルム10は、例えば、要求される品質の厳しい光学・表示材料分野で使用されるレンズ用基板を加熱処理し切断加工用途には好ましくない。

[0072] (比較例2)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、実施例2と同じLDPE20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部と、EB-A10重量部と、HDPE2重量部とを用い、粘着材層2を構成する成分として、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(sPER;プロピレン成分77モル%、エチレン成分23モル%、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):5.0g/10分)90重量部と、4-メチルペンテン系重合体(4MP;三井化学(株)製TPX<sup>TM</sup> MX001;密度0.83g/cm<sup>3</sup>、MFR(温度260℃,荷重5.00kg):26g/10分)10重量部とを用いた。

粘着材層2を構成する粘着材のDSC試験より、融解温度T<sub>m</sub>は、221.7℃であり、その融解熱ΔHは、3.6J/gであった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により溶融した。成形条件(溶融温度)は、粘着材層2:280℃、中間層3:230℃、外層4:230℃であり、この3層の溶融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度:260℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:8μm、中間層3:34μm、外層4:8μmで、合計厚み50μmであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。特に、加熱加圧下の粘着力安定性試験で、被着面に汚染は発生しないもの初期粘着力1.7(N/25mm)が、3.3(N/25mm)に



約2倍上昇した。

この粘着フィルム10を、光学分野に帯電防止剤処理されたアクリル基板(1mm厚×300mm×300mm)表面に、約60℃に加熱した状態で貼り付け、温度80℃に設定した乾燥オーブンに30分間置いた後、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)レーザで300mm×300mmに切断加工し、60℃加熱槽に1週間保管したのち、23℃、50%RHに1日放置したところ、端部から部分的な浮きが発生した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、幅300mmで剥離が重くなり剥離性が悪化し、切断加工端部に粘着材残渣が付着した。すなわち、本比較例の粘着フィルム10は、例えば、要求される品質の厳しい光学・表示材料分野で使用されるレンズ用基板を加熱処理し切断加工用途には好ましくない。

[0073] (比較例3)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、実施例2と同じLDPE20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部と、EB-A10重量部と、HDPE2重量部とを用い、粘着材層2を構成する成分として、アイソタクティックプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体(iPEBR;プロピレン成分78モル%、エチレン成分16モル%、1-ブテン成分6モル%、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):6g/10分

)99重量部と、実施例1と同じrPP1重量部とを用いた。

粘着材層2を構成する粘着材のDSC試験より、融解温度T<sub>m</sub>は、135.2℃であり、その融解熱ΔHは、0.8J/gであった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により溶融した。成形条件(溶融温度)は、粘着材層2:220℃、中間層3:230℃、外層4:220℃であり、この3層の溶融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押出温度:230℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:12μm、中間層3:60μm、外層4:8μmで、合計厚み80μmであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の

厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。特に、加熱加圧下の粘着力安定性試験で、被着面に汚染は発生しないもの初期粘着力5.3(N/25mm)が、8.5(N/25mm)に約1.6倍上昇した。

この粘着フィルム10を、シリコンウエハ(φ100mm、0.525mm厚)のミラー面に、常温で貼り付け、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=1/9/3$ (弗硝酸酢酸)の薬液に30分間処理したのち、水洗し、60℃加熱槽で1時間乾燥処理し、23℃、50%RHに7日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、剥離が重くのでシリコンウエハが割れてしまった。また、上記薬液が貼り付け境界面から浸入する不良が発生した。すなわち、本比較例の粘着フィルム10は、例えば、半導体分野で使用されるウエハ製造工程において、薬液処理用途には好ましくない。

[0074] (比較例4)

粘着フィルム10を構成する各層の材料として、以下の材料を用いた。すなわち、外層4を構成する成分として、実施例1と同じHDPE80重量部と、実施例2と同じLDPE20重量部とを用い、中間層3を構成する成分として、実施例1と同じrPP88重量部と、EB-A10重量部と、HDPE2重量部とを用い、粘着材層2を構成する成分として、プロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(PB(4MP));プロピレン成分50モル%、1-ブテン成分23モル%、4-メチル-1-ペンテン成分27モル%、MFR(温度230℃,荷重2.16kg):8.0g/10分)100重量部を用いた。

粘着材層2を構成する粘着材のDSC試験より、融解温度 $T_m$ は、64℃であり、その融解熱 $\Delta H$ は、0.3J/gであった。

次いで、各層の材料をフルフライト型のスクリーを備えた押し出し機により溶融した。

。成形条件(溶融温度)は、粘着材層2:220℃、中間層3:230℃、外層4:220℃であり、この3層の溶融樹脂を多層ダイ内で積層させた(共押し出温度:230℃)。押し出された粘着フィルムを冷却し、スリットしてコア材6に巻き取った。

このようにして得られた粘着フィルム10は、中間層3と外層4からなる基材層1と粘着材層2が積層されたものであり、各層の厚みは、粘着材層2:12 $\mu$ m、中間層3:60 $\mu$ m、外層4:8 $\mu$ mで、合計厚み80 $\mu$ mであった。

表1に、粘着フィルム10の層構成と、各層を構成する成分とその重量比と、各層の厚み、および粘着材層2の各種測定結果を示す。

表2に、粘着フィルム10について、イオン分析、粘着力、加熱加圧下の粘着力安定性、耐薬品性の試験結果を示す。

この粘着フィルム10を、シリコンウエハ( $\phi$  100mm、0.525mm厚)のミラー面に、常温で貼り付け、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=1/9/3$ (弗硝酢酸)の薬液に30分間処理したのち、水洗し、60 $^{\circ}\text{C}$ 加熱槽で1時間乾燥処理し、23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RHに7日放置した。粘着フィルム10を手で剥がしたところ、上記薬液が貼り付け境界面から浸入する不良が発生した。すなわち、本比較例の粘着フィルム10は、例えば、半導体分野で使用されるウエハ製造工程において、薬液処理用途には好ましくない。

[0075] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
基材層 1 成分：重量比 (厚み)	外層 4 成分：重量比 (厚み)	rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (42 $\mu$ m)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)
	中間層 3 成分：重量比 (厚み)		rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (34 $\mu$ m)	rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (60 $\mu$ m)	rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (60 $\mu$ m)
粘着材層 2 (厚み) 成分：重量比		sPER 80 sPP 20 (8 $\mu$ m)	sPER 90 sPP 10 (8 $\mu$ m)	iPEBR 90 iPP 10 (12 $\mu$ m)	iPEBR 72 iPP 8 SIS 15 LEO 5 (12 $\mu$ m)
DSC	融解温度 $T_m$ ( $^{\circ}$ C)	126.3	125.0	159.9	159.5
	融解熱 $\Delta H$ (J/g)	7.97	4.37	12.3	10.2
貯蔵弾性率 $G'$ (Mpa)	20 $^{\circ}$ C	15	10	15	7.5
	50 $^{\circ}$ C	15	10	15	7.0
	80 $^{\circ}$ C	10	8.2	10	6.2
損失係数 $\tan \delta$ (-)	20 $^{\circ}$ C	0.14	0.18	0.10	0.15
	50 $^{\circ}$ C	0.13	0.16	0.15	0.18
	80 $^{\circ}$ C	0.18	0.20	0.20	0.20
損失係数 $\tan \delta$	ヒートク温度 ( $^{\circ}$ C)	-16	-16	-10	-10

表 1 中、各層の厚みは、粘着フィルム断面を光学顕微鏡で観察し、測定した値である。

[0076] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
基材層 1 成分：重量比 (厚み)	外層 4 成分：重量比 (厚み)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)	HDPE 80 LDPE 20 (8 $\mu$ m)
	中間層 3 成分：重量比 (厚み)	rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (34 $\mu$ m)	rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (34 $\mu$ m)	rPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (60 $\mu$ m)	RPP 88 EB-A 10 HDPE 2 (60 $\mu$ m)
粘着材層 2 成分：重量比 (厚み)		SPER 100 (8 $\mu$ m)	sPER 90 4MP 10 (8 $\mu$ m)	iPEBR 90 rPP 10 (12 $\mu$ m)	PB(4MP) 100 (12 $\mu$ m)
DSC	融解温度 $T_m$ ( $^{\circ}$ C)	—	221.7	135.2	64
	融解熱 $\Delta H$ (J/g)	—	3.6	0.8	0.3
貯蔵弾性率 $G'$ (Mpa)	20 $^{\circ}$ C	5.5	8.4	9.2	10.2
	50 $^{\circ}$ C	3.0	4.2	2.0	2.5
	80 $^{\circ}$ C	0.1	3.5	0.6	0.6
損失係数 $\tan \delta$ (—)	20 $^{\circ}$ C	0.08	0.08	0.16	1.0
	50 $^{\circ}$ C	0.15	0.14	0.21	0.6
	80 $^{\circ}$ C	0.40	0.18	0.47	0.3
損失係数 $\tan \delta$	ヒートク温度 ( $^{\circ}$ C)	-16	-16	-14	+12

表 2 中、各層の厚みは、粘着フィルム断面を光学顕微鏡で観察し、測定した値である。

[0077] [表3]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
イオン分析 (ppm)	Na <sup>+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	K <sup>+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Cl <sup>-</sup>	0.04	0.04	0.04	0.05
	F <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Fe <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Cu <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Cr <sup>3+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Al <sup>3+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Zn <sup>2+</sup>	0.04	0.04	0.05	0.05
	Ni <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
粘着力 (N/25mm)		1.0	2.2	4.0	5.2
加熱加圧下の 粘着力安定性		○	○	○	○
耐薬品性	2 規定塩酸 (23℃)	○	○	○	○
	2 規定塩酸 (70℃)	○	○	○	○
	2 規定硫酸 (23℃)	○	○	○	○
	2 規定硫酸 (70℃)	○	○	○	○
	20wt%NaOHaq (23℃)	○	○	○	○
	20wt%NaOHaq (70℃)	○	○	○	○
	10wt%NH3aq (23℃)	○	○	○	○
	イソプロパノール (23℃)	○	○	○	○
	アセトン (23℃)	○	○	○	○
	酢酸エチル (23℃)	○	○	○	○

[0078] 表3より、実施例の粘着フィルムでは、優れた粘着力を示し、さらに加熱加温下の粘着力の上昇が無く、経時後も易剥離性を有し、被着面への汚染も発生しないことがわかった。さらに、加温下の酸やアルカリ、さらに有機溶剤に対する耐薬品性にも優れていることがわかった。

[0079] [表4]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
イオン分析 (ppm)	Na <sup>+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	K <sup>+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Cl <sup>-</sup>	0.04	0.04	0.04	0.05
	F <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Fe <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Cu <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Cr <sup>3+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Al <sup>3+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Zn <sup>2+</sup>	0.04	0.04	0.04	0.05
	Ni <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
粘着力 (N/25mm)		1.8	1.7	5.3	2.1
加熱加圧下の 粘着力安定性		×	×	×	○
耐薬品性	2 規定塩酸 (23℃)	○	○	○	○
	2 規定塩酸 (70℃)	○	○	○	○
	2 規定硫酸 (23℃)	○	○	○	○
	2 規定硫酸 (70℃)	○	○	○	○
	20wt%NaOHaq (23℃)	○	○	○	○
	20wt%NaOHaq (70℃)	○	○	○	○
	10wt%NH <sub>3</sub> aq (23℃)	○	○	○	○
	イソプロパノール (23℃)	○	○	○	○
	アセトン (23℃)	○	○	○	○
	酢酸エチル (23℃)	○	○	○	○

[0080]

## 産業上の利用可能性

本発明は、性能や品質に対する要求が厳しい電子回路材料、半導体材料、光学材料等の分野に使われる粘着材とそれを用いた粘着フィルムを提供する。特に、本発明の粘着フィルムは、表面保護用途、輸送又は保管用途、薬液処理用途、加熱処理用途、研削又は研磨加工用途で、特に、高い耐熱性と糊残りの無い粘着特性、さ

らに薬品安定性を有する粘着フィルムを提供する。

[0081] また、本発明の粘着フィルムは、オレフィン系材料からなる粘着材であり、環境問題を解決することができる。

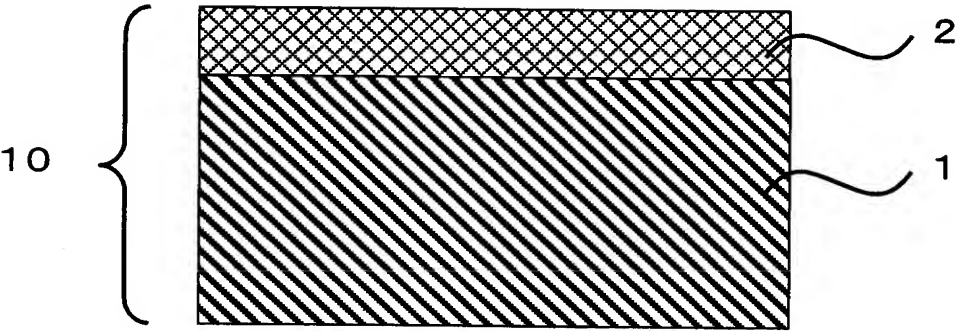


## 請求の範囲

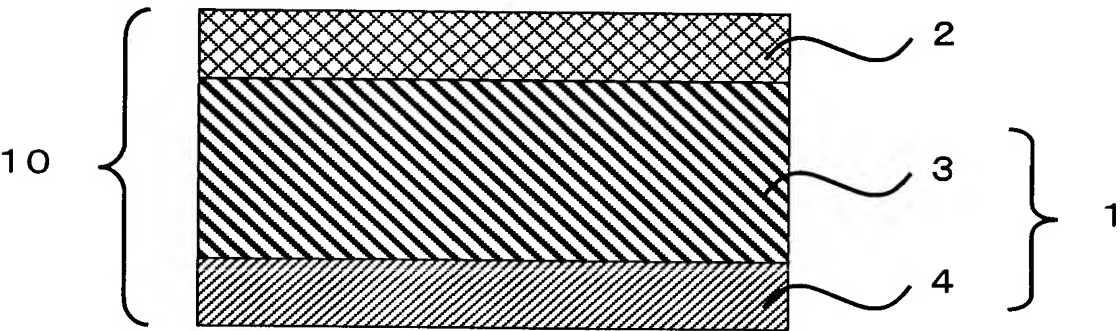
- [1] 次の(a)及び(b)の要件を満たすことを特徴とする粘着材。
- (a) 少なくとも一種のオレフィン系重合体を含むこと
- (b) 示差走査熱量測定において、融解温度 $T_m$ が80〜180℃の範囲に存在し、融解熱 $\Delta H$ が少なくとも1J/gであること
- [2] 更に要件(c)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の粘着材。
- (c) 20〜80℃の温度範囲における貯蔵弾性率 $G'$  が0.1〜50MPaの範囲にあり、20〜80℃の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$  が少なくとも0.05であること
- [3] 更に要件(d)を満たすことを特徴とする請求項2に記載の粘着材。
- (d) 前記損失係数 $\tan \delta$  のピークが−20℃〜+10℃の範囲に存在すること
- [4] 前記のオレフィン系重合体が、プロピレン成分90〜60モル%と、エチレンおよび炭素原子数4〜12のオレフィンから選ばれる1種または2種以上のオレフィン成分10〜40モル%を重合させて得られる立体規則性を有するプロピレン・オレフィン共重合体(以下PXという)を含むことを特徴とする請求項1に記載の粘着材。
- [5] 更にオレフィン系重合体として前記の立体規則性を有するプロピレン・オレフィン共重合体(PX)と同じ立体規則性を有するポリプロピレン(以下PYという)を含み、該重合体の比{(PX)/(PY)}が重量比で99/1〜40/60の範囲であることを特徴とする請求項4に記載の粘着材。
- [6] 基材層の少なくとも片面に粘着材層が積層されている粘着フィルムであって、粘着材層が、次の(a)及び(b)の要件を満たすことを特徴とする粘着フィルム。
- (a) 少なくとも一種のオレフィン系重合体を含むこと
- (b) 示差走査熱量測定において、融解温度 $T_m$ が80〜180℃の範囲に存在し、融解熱 $\Delta H$ が少なくとも1J/gであること
- [7] 更に粘着材層が要件(c)を満たすことを特徴とする請求項6に記載の粘着フィルム。
- (c) 20〜80℃の温度範囲における貯蔵弾性率 $G'$  が0.1〜50MPaの範囲にあり、20〜80℃の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$  が少なくとも0.05であること
- [8] 更に粘着材層が要件(d)を満たすことを特徴とする請求項6に記載の粘着フィルム。
- (d) 前記損失係数 $\tan \delta$  のピークが−20℃〜+10℃の範囲に存在すること

- [9] 前記のオレフィン系重合体が、プロピレン成分90〜60モル%と、エチレンおよび炭素原子数4〜12のオレフィンから選ばれる1種または2種以上のオレフィン成分10〜40モル%を重合させて得られる立体規則性を有するプロピレン・オレフィン共重合体(PX)を含むことを特徴とする請求項6に記載の粘着フィルム。
- [10] 更にオレフィン系重合体として前記の立体規則性を有するプロピレン・オレフィン共重合体(PX)と同じ立体規則性を有するポリプロピレン(PY)を含み、該重合体の比{(PX)/(PY)}が重量比で99/1〜40/60の範囲であることを特徴とする請求項9に記載の粘着フィルム。
- [11] 純水で抽出される各イオンの含有率の合計が、1ppm以下であることを特徴とする請求項6に記載の粘着フィルム。
- [12] 基材層と粘着材層が共押出成形法によって成膜されることを特徴とする請求項6に記載の粘着フィルム。
- [13] 薬液処理、加熱処理、研削、研磨、切断加工及び輸送保管から選ばれる1種または2種以上を組み合わせた用途で表面保護に使用することを特徴とする請求項6に記載の粘着フィルムの使用方法。

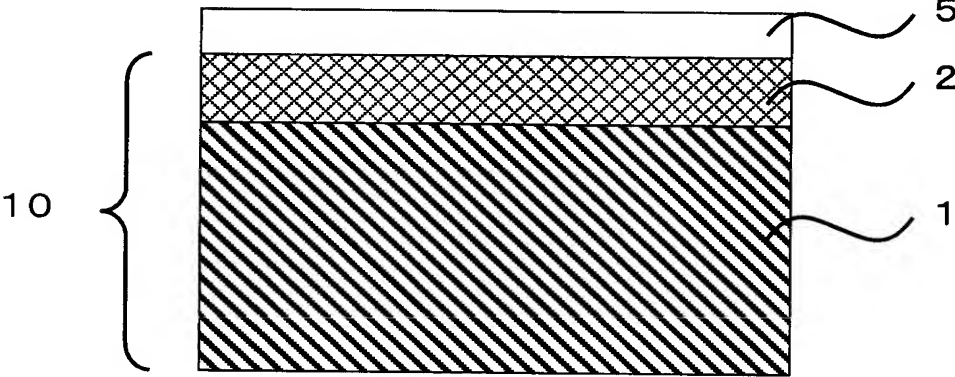
[図1]



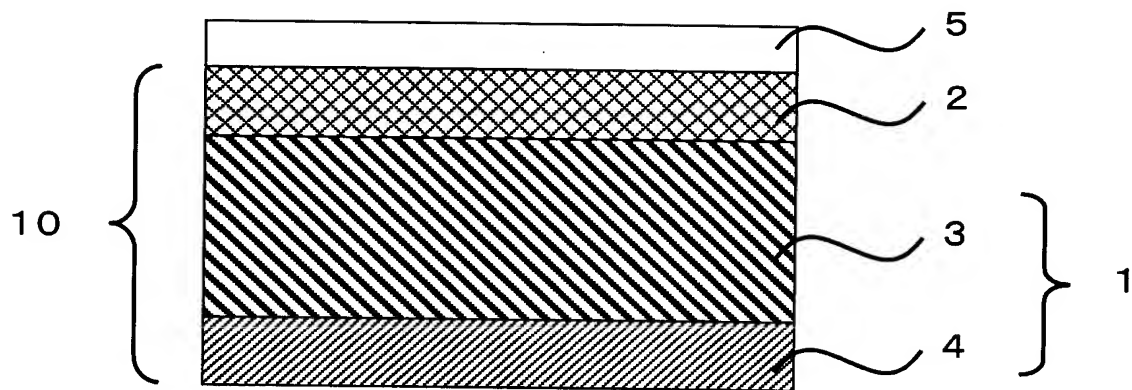
[図2]



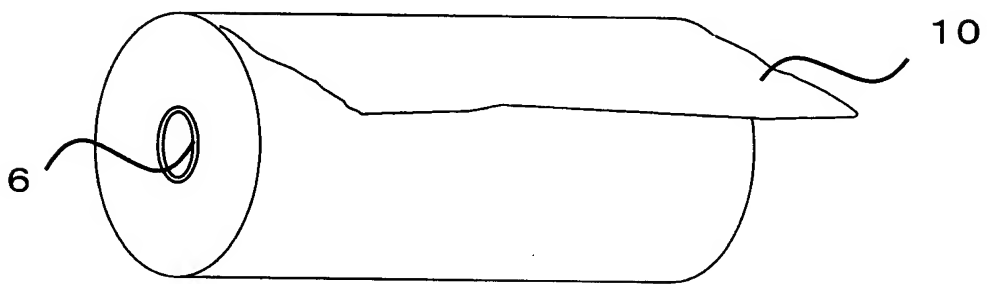
[図3]



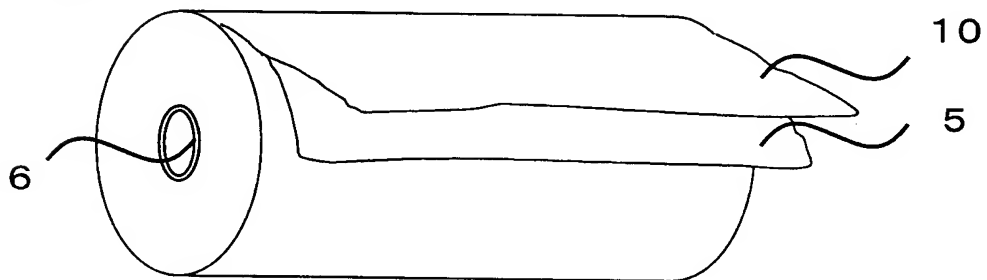
[[図4]]



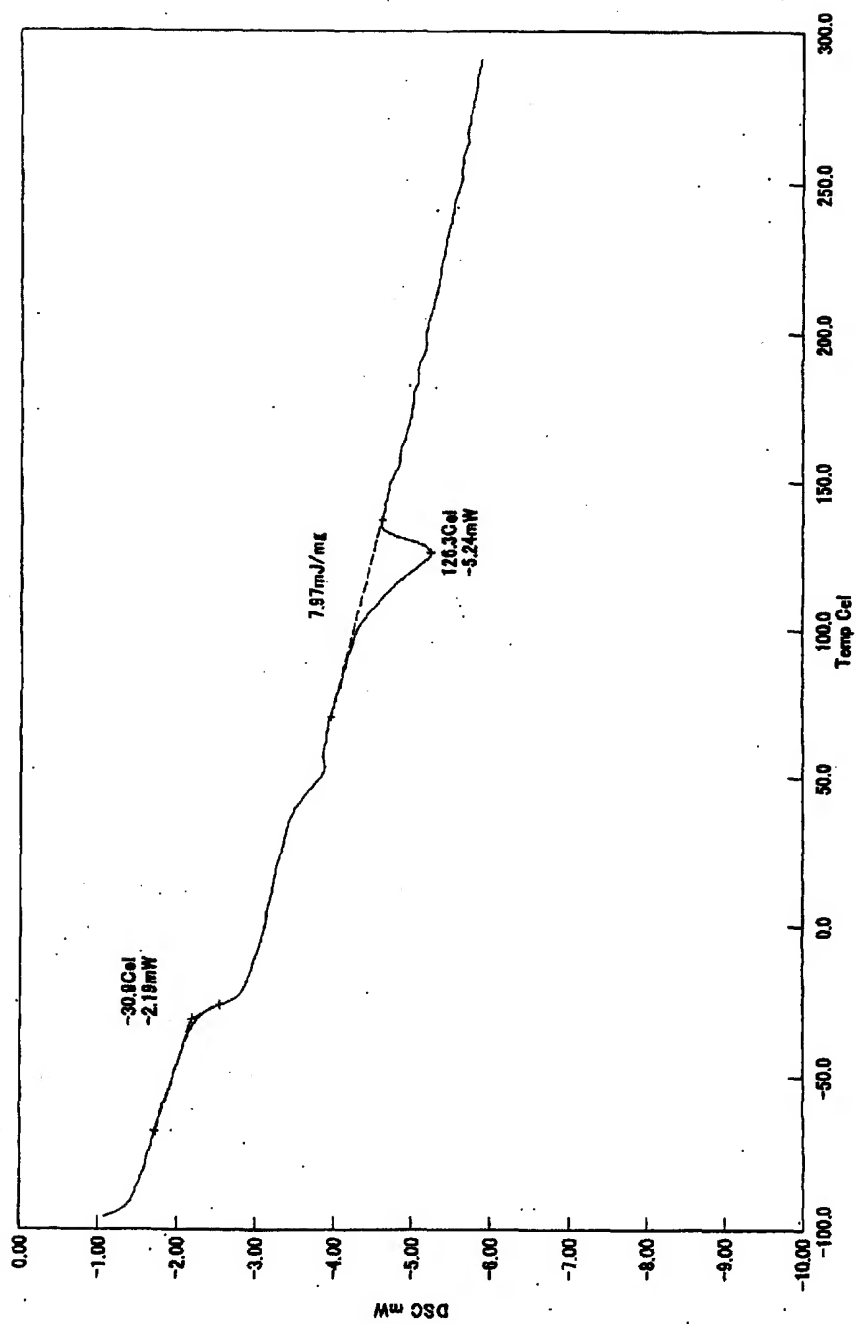
[[図5]]



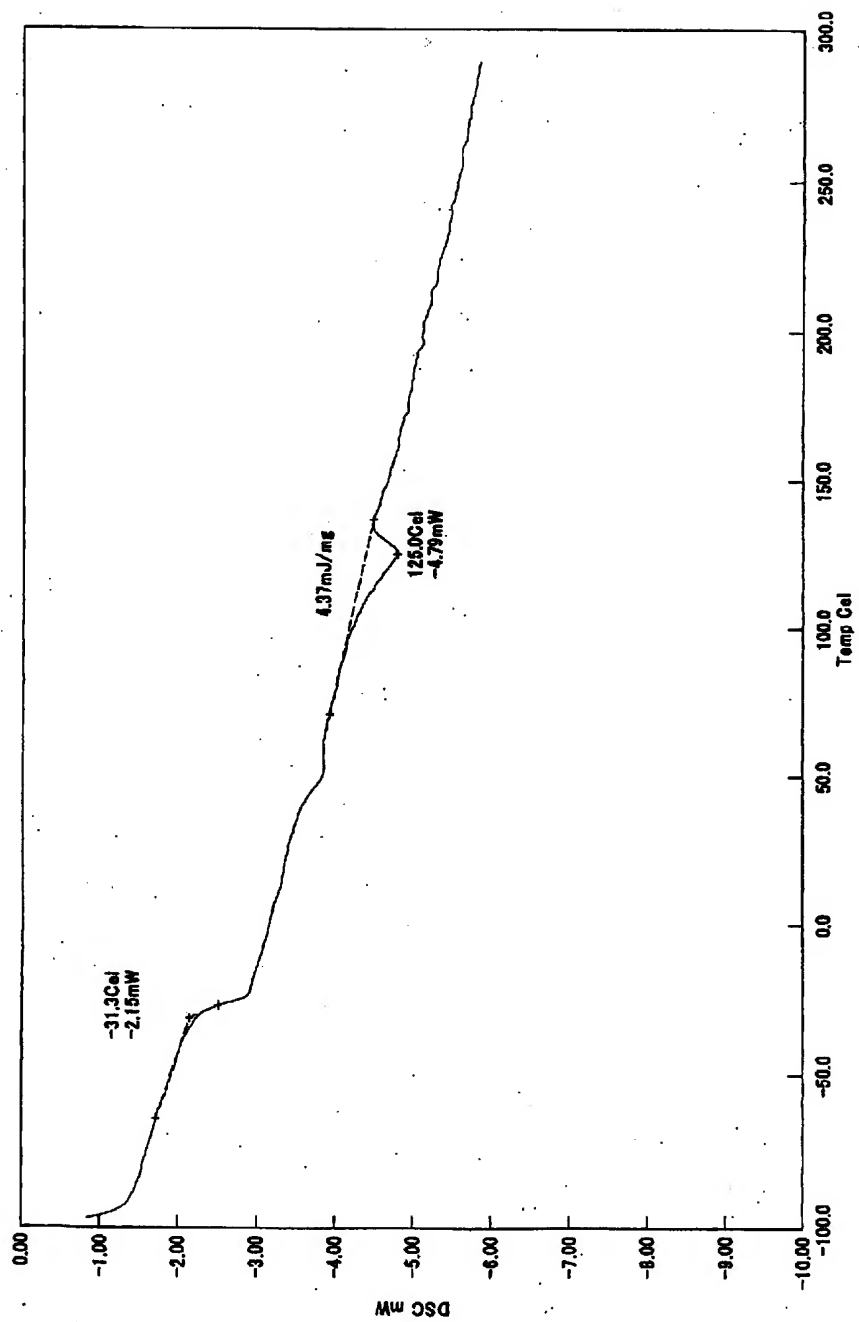
[[図6]]



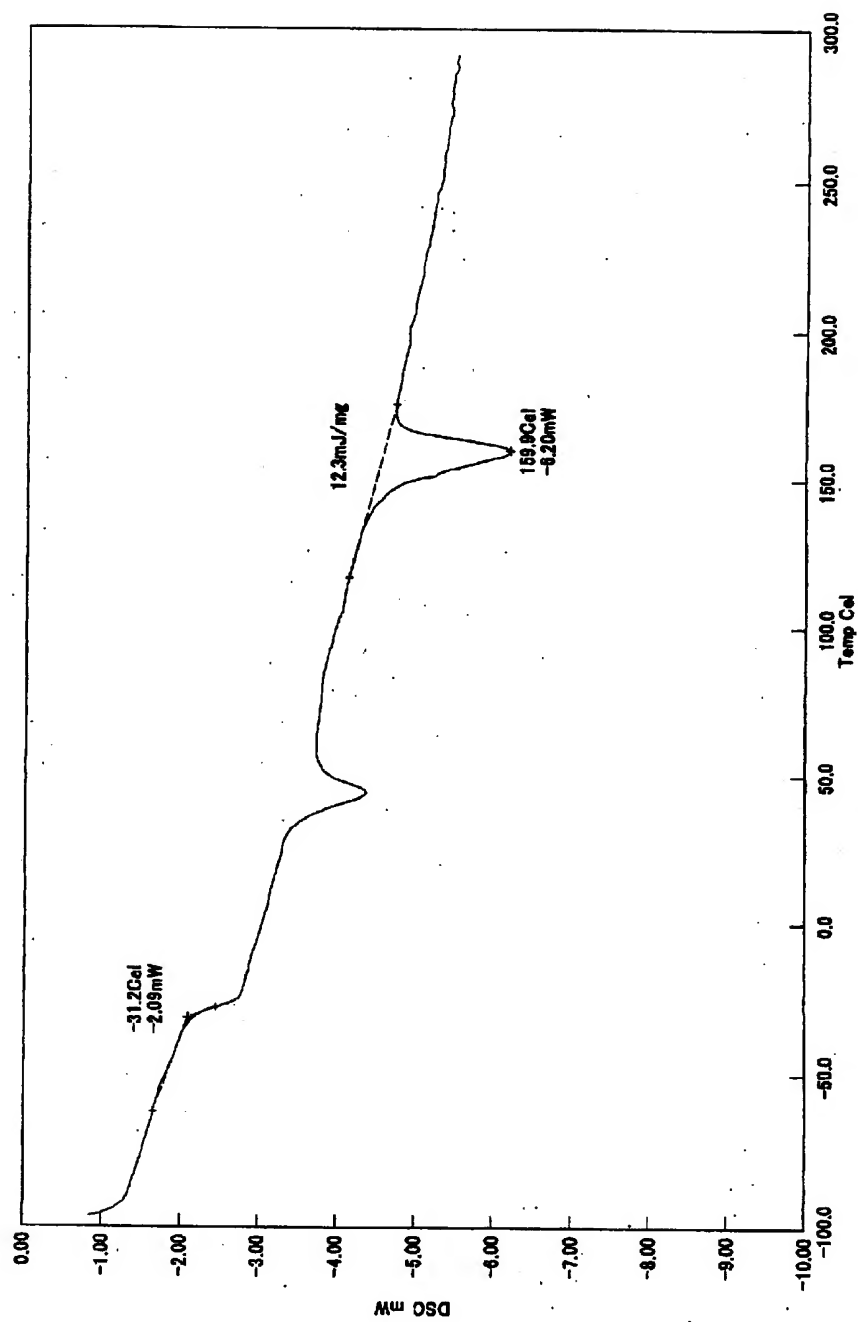
[図7]



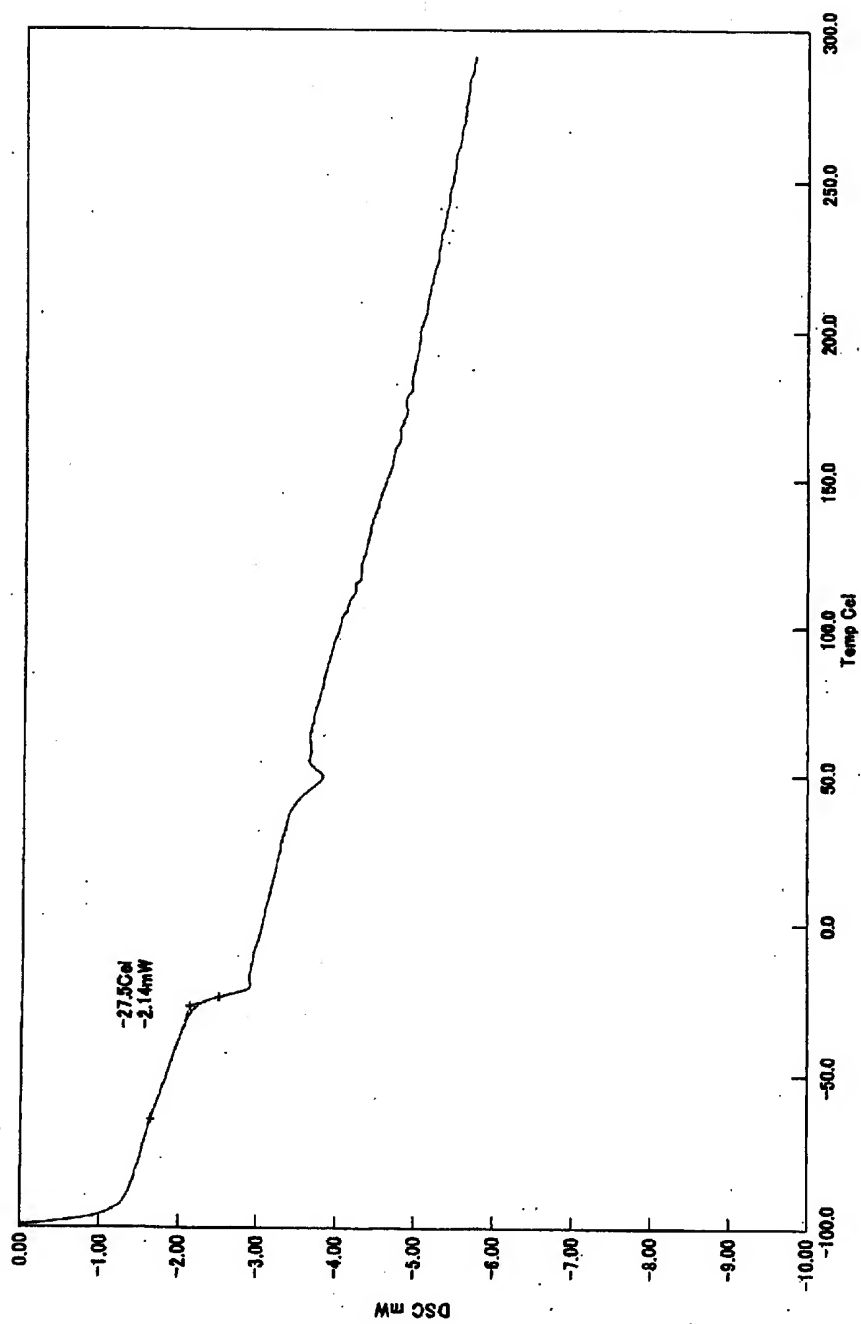
[図8]



[図9]

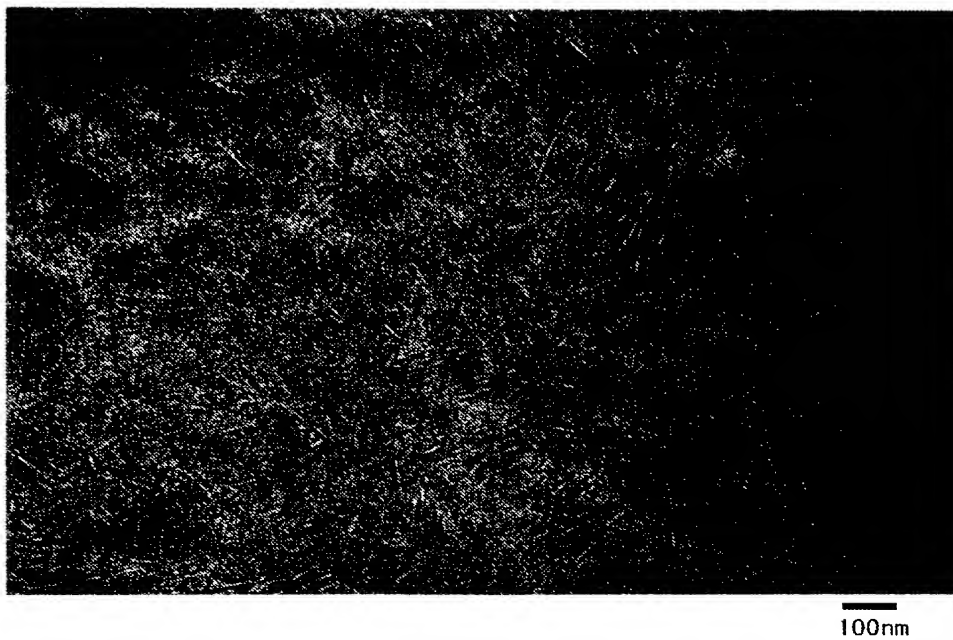


[図10]





[図11]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004960

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C09J7/02, 123/00, 123/14  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C09J1/00-210/10, C08L1/00-101/14  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2841509 B2 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 October, 1998 (23.10.98), Full text	1, 4, 6, 9, 11-13
Y	& JP 03-062838 A	2, 3, 5, 7, 8, 10
X	JP 2000-191853 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full text	1-12
Y	(Family: none)	13
X	JP 2002-519497 A (Exxon chemical Patents Inc.), 02 July, 2002 (02.07.02), Full text	1-12
Y	& WO 2000/01766 A1 & AU 9949623 A & EP 1098934 A1 & KR 2001053371 A & EP 1522553 A1	13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 June, 2005 (15.06.05)		Date of mailing of the international search report 05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004960

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-155249 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text & WO 2002/42389 A1 & US 2003/054643 A1 & CN 1395602 A & EP 1347025 A1 & TW 574341 A	2, 3, 7, 8
A	JP 2003-147135 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2003-183463 A (Atofina), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text & FR 2830868 A1 & US 2003/092844 A1 & KR 2003030979 A & CA 2407183 A1 & CN 1436809 A & EP 1306406 A1	1-13
A	JP 11-100413 A (Clariant GmbH), 13 April, 1999 (13.04.99), Full text & EP 890584 A1 & DE 19729833 A1 & CN 1206720 A & US 6143846 A & US 6331590 B1 & EP 890584 B1 & DE 59804026 T & ES 2176859 T3	1-13
A	JP 2003-511541 A (The Procter & Gamble Co.), 25 March, 2003 (25.03.03), Full text & WO 2001/27213 A1 & AU 200078469 A & BR 200014609 A & EP 1238035 A1 & KR 2002035897 A & CN 1378580 A & MX 2002003509 A1 & AU 776090 B2 & US 6863989 B1	1-13
P, X P, A	JP 2004-307838 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), Full text (Family: none)	1, 4, 6, 9, 11 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J7/02, 123/00, 123/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J1/00 - 210/10, C08L1/00 - 101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 5 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2841509 B2 (三井化学株式会社) 1998. 10. 23, 文献全体 &JP 03-062838 A	1, 4, 6, 9, 11-13
Y		2, 3, 5, 7, 8, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 0 5

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi)

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 7 3 2

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-191853 A (三井化学株式会社) 2000.07.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12
Y		13
X	JP 2002-519497 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2002.07.02, 文献全体	1-12
Y	&WO 2000/01766 A1      &AU 9949623 A      &EP 1098934 A1 &KR 2001053371 A      &EP 1522553 A1	13
Y	JP 2002-155249 A (三井化学株式会社) 2002.05.28, 文献全体 &WO 2002/42389 A1      &US 2003/054643 A1      &CN 1395602 A &EP 1347025 A1      &TW 574341 A	2, 3, 7, 8
A	JP 2003-147135 A (三井化学株式会社) 2003.05.21, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-183463 A (アトフィナ) 2003.07.03, 文献全体 &FR 2830868 A1      &US 2003/092844 A1      &KR 2003030979 A &CA 2407183 A1      &CN 1436809 A      &EP 1306406 A1	1-13
A	JP 11-100413 A (クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 1999.04.13, 文献全体 &EP 890584 A1      &DE 19729833 A1      &CN 1206720 A &US 6143846 A      &US 6331590 B1      &EP 890584 B1 &DE 59804026 T      &ES 2176859 T3	1-13
A	JP 2003-511541 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2003.03.25, 文献全体 &WO 2001/27213 A1      &AU 200078469 A      &BR 200014609 A &EP 1238035 A1      &KR 2002035897 A      &CN 1378580 A &MX 2002003509 A1      &AU 776090 B2      &US 6863989 B1	1-13
P X	JP 2004-307838 A (出光石油化学株式会社) 2004.11.04, 文献全体 (ファミリーなし)	1, 4, 6, 9, 11
P A		2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13